

4



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 100 32 612 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 11 D 1/83**

②① Aktenzeichen: 100 32 612.9  
②② Anmeldetag: 7. 7. 2000  
④③ Offenlegungstag: 14. 2. 2002

DE 100 32 612 A 1

⑦① Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑥① Zusatz in: 100 50 622.4  
101 45 925.4

⑦② Erfinder:  
Nitsch, Christian, Dr., 40591 Düsseldorf, DE;  
Bayersdörfer, Rolf, Dr., 76829 Landau, DE; Sorg,  
Rainer, 41542 Dormagen, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:  
DE 44 17 919 A1  
DE 37 43 739 A1  
EP 08 51 024 A2  
EP 08 51 022 A2

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ **Klarspülmittel II**

⑤⑦ Der Einsatz von Copolymeren aus i) ungesättigten Carbonsäuren, ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren und iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren in Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen bewirkt vorteilhafte Effekte, insbesondere dann, wenn die Copolymere im Klarspülgang zur Anwendung gelangen. Bevorzugte Copolymere enthalten eine Struktureinheit der Formel XI:  

$$-[CH(R^8)-C(R^9)COOH]_m-[CH_2-C(R^{10})C(O)-Y-SO_3H]_p-$$
 in der R<sup>8</sup> für -H, -CH<sub>3</sub> oder -COOH, R<sup>9</sup> für -H oder -CH<sub>3</sub> und R<sup>10</sup> für -H oder -CH<sub>3</sub> steht, m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- mit n = 0 bis 4, für -O-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-, für -NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- oder -NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)- steht, bevorzugt sind.

DE 100 32 612 A 1

## Beschreibung

[0001] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung Sulfonsäuregruppen-haltiger Polymere in Reinigungs- und Klarspülmitteln für das maschinelle Geschirrspülen. Klarspülmittel für das maschinelle Geschirrspülen sowie Angebotsformen, die Reinigungsmittel und Klarspüler in einem Produkt bereitstellen sowie die Herstellungsverfahren für solche Klarspül- und Reinigungsmittel sind weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung.

[0002] An maschinell gespültes Geschirr werden heute häufig höhere Anforderungen gestellt als an manuell gespültes Geschirr. So wird auch ein von Speiseresten völlig gereinigtes Geschirr dann als nicht einwandfrei bewertet, wenn es nach dem maschinellen Geschirrspülen noch weißliche, auf Wasserhärte oder anderen mineralischen Salzen beruhende Flecken aufweist, die mangels Netzmittel aus eingetrockneten Wassertropfen stammen.

[0003] Um glasklares und fleckenloses Geschirr zu erhalten, setzt man daher heute mit Erfolg Klarspüler ein. Der Zusatz von Klarspüler am Ende des Spülprogramms sorgt dafür, daß das Wasser möglichst vollständig vom Spülgut abläuft, so daß die unterschiedlichen Oberflächen am Ende des Spülprogramms rückstandsfrei und makellos glänzend sind.

[0004] Das maschinelle Reinigen von Geschirr in Haushaltsgeschirrspülmaschinen umfaßt üblicherweise einen Vorspülgang, einen Hauptspülgang und einen Klarspülgang, die von Zwischenspülgängen unterbrochen werden. Bei den meisten Maschinen ist der Vorspülgang für stark verschmutztes Geschirr zuschaltbar, wird aber nur in Ausnahmefällen vom Verbraucher gewählt, so daß in den meisten Maschinen ein Hauptspülgang, ein Zwischenspülgang mit reinem Wasser und ein Klarspülgang durchgeführt werden. Die Temperatur des Hauptspülgangs variiert dabei je nach Maschinentyp und Programmstufenwahl zwischen 40 und 65°C. Im Klarspülgang werden aus einem Dosiertank in der Maschine Klarspülmittel zugegeben, die üblicherweise als Hauptbestandteil nichtionische Tenside enthalten. Solche Klarspüler liegen in flüssiger Form vor und sind im Stand der Technik breit beschrieben. Ihre Aufgabe besteht vornehmlich darin, Kalkflecken und Beläge auf dem gereinigten Geschirr zu verhindern. Neben Wasser und schwachschäumenden Niotensiden enthalten diese Klarspüler oft auch Hydrotrope, pH-Stellmittel wie Citronensäure oder belagsinhibierende Polymere.

[0005] Aus der EP-B1 0 197 434 (Henkel) sind flüssige Klarspüler bekannt, die als nichtionische Tenside Mischether enthalten. In der Geschirrspülmaschine wird eine Vielzahl unterschiedlicher Materialien (Glas, Metall, Silber, Kunststoff, Porzellan) gereinigt. Diese Materialvielfalt muß im Klarspülgang möglichst gut benetzt werden. Klarspülerformulierungen, die als Tensidkomponente ausschließlich Mischether enthalten, erfüllen diese Anforderungen nicht oder nur in geringem Umfang, so daß der Klarspül- bzw. Trocknungseffekt insbesondere bei Kunststoffoberflächen nicht zufriedenstellend ist.

[0006] Der Vorrattank in der Geschirrspülmaschine muß in regelmäßigen Abständen mit Klarspüler aufgefüllt werden, wobei eine Füllung je nach Maschinentyp für 10 bis 50 Spülgänge ausreicht. Wird das Auffüllen des Tanks vergessen, so werden insbesondere Gläser durch Kalkflecken und Beläge unansehnlich. Im Stand der Technik existieren daher einige Lösungsvorschläge, einen Klarspüler in das Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen zu integrieren. Diese Lösungsvorschläge sind an die Angebotsform des kompakten Formkörpers gebunden.

[0007] So beschreibt die europäische Patentanmeldung EP-A-0 851 024 (Unilever) zweischichtige Reinigungsmittel-tabletten, deren erste Schicht Peroxy-Bleichmittel, Builder und Enzym enthält, während die zweite Schicht Acidifizierungsmittel und ein kontinuierliches Medium mit einem Schmelzpunkt zwischen 55 und 70°C sowie Belagsinhibitoren enthält. Durch das hochschmelzende kontinuierliche Medium sollen die Säure(n) und Belagsinhibitor(en) verzögert freigesetzt werden und einen Klarspüleffekt bewirken. Pulverförmige maschinelle Geschirrspülmittel oder tensidhaltige Klarspülsysteme werden in dieser Schrift nicht erwähnt.

[0008] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat darin bestanden, neue Klarspüler bereitzustellen, die bezüglich der anwendungstechnischen Eigenschaften mindestens gleiche Resultate liefern wie marktgängige Klarspüler und die darüber hinaus weitere Leistungsvorteile erbringen. Dabei sollten die neuen Klarspüler sowohl als herkömmliche Klarspülmittel als auch in Form von Kombinationsprodukten einsetzbar sein und unabhängig von der Zubereitungsform ihre vorteilhaften Eigenschaften entfalten. Nicht zuletzt sollte der Einsatz der neuen Klarspülmittel auch in herkömmlichen Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen möglich sein, d. h. die Mittel sollten auch als Zusatzkomponente Leistungsvorteile ermöglichen.

[0009] Es wurde nun gefunden, daß der Einsatz von Sulfonsäuregruppen-haltigen Polymeren in Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen vorteilhafte Effekte bewirkt. Besonders vorteilhaft ist es dabei, wenn die Sulfonsäuregruppen-haltigen Polymere im Klarspülgang zur Anwendung gelangen.

[0010] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher in einer ersten Ausführungsform die Verwendung von Copolymeren aus

i) ungesättigten Carbonsäuren

ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren

iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren

in maschinellen Geschirrspülmitteln.

[0011] Allein der Zusatz dieser Verbindungen zu Reinigungsmitteln bewirkt, daß die mit solchen Mitteln behandelten Geschirteile bei nachfolgenden Reinigungsvorgängen deutlich sauberer werden, als Geschirteile, die mit herkömmlichen Mitteln gespült wurden. Dabei ist der Effekt unabhängig davon, ob die maschinellen Geschirrspülmittel flüssig, pulverförmig oder in Tablettenform vorliegen.

[0012] Als zusätzlicher positiver Effekt tritt eine Verkürzung der Trocknungszeit der mit dem Reinigungsmittel behandelten Geschirteile auf, d. h. der Verbraucher kann nach dem Ablauf des Reinigungsprogramms das Geschirr früher aus der Maschine nehmen und wiederbenutzen.

[0013] Die Erfindung zeichnet sich durch eine verbesserte "Reinigarkeit" der behandelten Substrate bei späteren Reinigungsvorgängen und durch eine erhebliche Verkürzung der Trocknungszeit gegenüber vergleichbaren Mitteln ohne den Einsatz Sulfonsäuregruppenhaltiger Polymere aus.

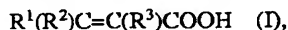
[0014] Unter Trocknungszeit wird im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre im allgemeinen die wortsinngemäße Bedeutung verstanden, also die Zeit, die verstreicht, bis eine in einer Geschirrspülmaschine behandelte Geschirrobfläche getrocknet ist, im besonderen aber die Zeit, die verstreicht, bis 90% einer mit einem Reinigungs- oder Klarspülmittel in konzentrierter oder verdünnter Form behandelten Oberfläche getrocknet ist.

[0015] Besonders vorteilhaft ist es, wenn die Sulfonsäuregruppen-haltigen Polymere im letzten Spülgang, d. h. im Klarspülgang vorhanden sind. Auf diese Weise wird die vorteilhafte Wirkung nicht durch nachfolgende Spülgänge abgeschwächt. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sieht daher die Verwendung von Copolymeren aus

- i) ungesättigten Carbonsäuren
- ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren
- iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren

im Klarspülgang beim maschinellen Geschirrspülen vor.

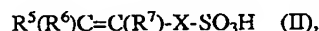
[0016] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind ungesättigte Carbonsäuren der Formel I als Monomer bevorzugt,



in der  $R^1$  bis  $R^3$  unabhängig voneinander für -H -CH<sub>3</sub>, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH<sub>2</sub>, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR<sup>4</sup> steht, wobei  $R^4$  ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

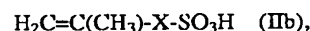
[0017] Unter den ungesättigten Carbonsäuren, die sich durch die Formel I beschreiben lassen, sind insbesondere Acrylsäure ( $R^1 = R^2 = R^3 = H$ ), Methacrylsäure ( $R^1 = R^2 = H$ ;  $R^3 = CH_3$ ) und/oder Maleinsäure ( $R^1 = COOH$ ;  $R^2 = R^3 = H$ ) bevorzugt.

[0018] Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel II bevorzugt,



in der  $R^5$  bis  $R^7$  unabhängig voneinander für -H -CH<sub>3</sub>, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH<sub>2</sub>, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR<sup>4</sup> steht, wobei  $R^4$  ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- und -C(O)-NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-.

[0019] Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln Iia, Iib und/oder Iic,



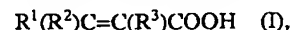
in denen  $R^6$  und  $R^7$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -H, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- und -C(O)-NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-.

[0020] Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acrylamido-1-propansulfonsäure (X = -C(O)NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) in Formel IIa), 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure (X = -C(O)NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in Formel IIa), 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure (X = -C(O)NH-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>- in Formel IIa), 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure (X = -C(O)NH-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>- in Formel IIb), 3-Methacrylamido-2-hydroxy-propansulfonsäure (X = -C(O)NH-CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>- in Formel IIb), Allylsulfonsäure (X = CH<sub>2</sub> in Formel IIa), Methallylsulfonsäure (X = CH<sub>2</sub> in Formel IIb), Allyloxybenzolsulfonsäure (X = -CH<sub>2</sub>-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- in Formel IIa), Methallyloxybenzolsulfonsäure (X = -CH<sub>2</sub>-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- in Formel IIb), 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure (X = CH<sub>2</sub> in Formel IIb), Styrolsulfonsäure (X = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> in Formel IIa), Vinylsulfonsäure (X nicht vorhanden in Formel IIa), 3-Sulfopropylacrylat (X = -C(O)NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- in Formel IIa), 3-Sulfopropylmethacrylat (X = -C(O)NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- in Formel IIb), Sulfomethacrylamid (X = -C(O)NH- in Formel IIb), Sulfomethylmethacrylamid (X = -C(O)NH-CH<sub>2</sub>- in Formel IIb) sowie wasserlösliche Salze der genannten Säuren.

[0021] Als weitere ionische oder nichtionogene Monomere kommen insbesondere ethylenisch ungesättigte Verbindungen in Betracht. Vorzugsweise beträgt der Gehalt der erfindungsgemäß verwendeten Polymere an Monomeren der Gruppe iii) weniger als 20 Gew.-%, bezogen auf das Polymer. Besonders bevorzugt zu verwendende Polymere bestehen lediglich aus Monomeren der Gruppen i) und ii).

[0022] Zusammenfassend ist die Verwendung von einem oder mehreren Copolymeren aus

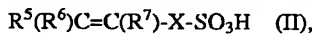
- i) ungesättigten Carbonsäuren der Formel I.



in der  $R^1$  bis  $R^3$  unabhängig voneinander für -H -CH<sub>3</sub>, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest

mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH<sub>2</sub>, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR<sup>4</sup> steht, wobei R<sup>4</sup> ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist,

ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren der Formel II



in der R<sup>5</sup> bis R<sup>7</sup> unabhängig voneinander für -H -CH<sub>3</sub>, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH<sub>2</sub>, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR<sup>4</sup> steht, wobei R<sup>4</sup> ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- und -C(O)-NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-

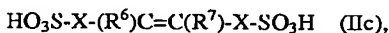
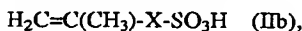
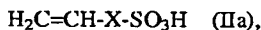
iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren

besonders bevorzugt.

[0023] Eine insbesondere bevorzugte Verwendung ist dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Copolymere aus

i) einer oder mehrerer ungesättigter Carbonsäuren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure

ii) einem oder mehreren Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren der Formeln IIa, IIb und/oder IIc:



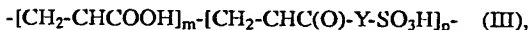
in der R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -H, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- und -C(O)-NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-

iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren

verwendet werden.

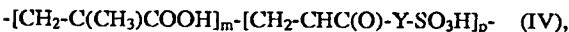
[0024] Die erfindungsgemäß verwendeten Copolymere können die Monomere aus den Gruppen i) und ii) sowie gegebenenfalls iii) in variierenden Mengen enthalten, wobei sämtliche Vertreter aus der Gruppe i) mit sämtlichen Vertretern aus der Gruppe ii) und sämtlichen Vertretern aus der Gruppe iii) kombiniert werden können. Besonders bevorzugte Polymere weisen bestimmte Struktureinheiten auf, die nachfolgend beschrieben werden.

[0025] So ist beispielsweise eine erfindungsgemäße Verwendung bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet ist, daß ein oder mehrere Copolymere verwendet werden, die Struktureinheiten der Formel III



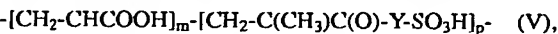
enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- mit n = 0 bis 4, für -O-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-, für -NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- oder -NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)- steht, bevorzugt sind.

[0026] Diese Polymere werden durch Copolymerisation von Acrylsäure mit einem Sulfonsäuregruppen-haltigen Acrylsäurederivat hergestellt. Copolymerisiert man das Sulfonsäuregruppen-haltige Acrylsäurederivat mit Methacrylsäure, gelangt man zu einem anderen Polymer, dessen Verwendung ebenfalls bevorzugt und dadurch gekennzeichnet ist, daß ein oder mehrere Copolymere verwendet werden, die Struktureinheiten der Formel IV



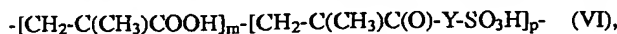
enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- mit n = 0 bis 4, für -O-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-, für -NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- oder -NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)- steht, bevorzugt sind.

[0027] Völlig analog lassen sich Acrylsäure und/oder Methacrylsäure auch mit Sulfonsäuregruppen-haltigen Methacrylsäurederivaten copolymerisieren, wodurch die Struktureinheiten im Molekül verändert werden. So ist die erfindungsgemäße Verwendung von einem oder mehreren Copolymeren, die Struktureinheiten der Formel V



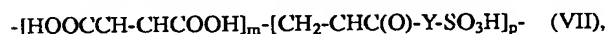
enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Koh-

lenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für  $-O-(CH_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis 4, für  $-O-(C_6H_4)-$ , für  $-NH-C(CH_3)_2-$  oder  $-NH-CH(CH_2CH_3)-$  steht, bevorzugt sind, ebenfalls eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, genau wie auch Verwendungen bevorzugt sind, die dadurch gekennzeichnet sind, daß ein oder mehrere Copolymere verwendet werden, die Struktureinheiten der Formel VI

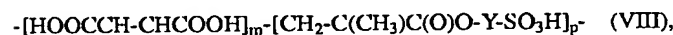


enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für  $-O-(CH_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis 4, für  $-O-(C_6H_4)-$ , für  $-NH-C(CH_3)_2-$  oder  $-NH-CH(CH_2CH_3)-$  steht, bevorzugt sind.

[0028] Anstelle von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure bzw. in Ergänzung hierzu kann auch Maleinsäure als besonders bevorzugtes Monomer aus der Gruppe i) eingesetzt werden. Man gelangt auf diese Weise zu erfindungsgemäß bevorzugten Verwendungen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß ein oder mehrere Copolymere verwendet werden, die Struktureinheiten der Formel VII



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für  $-O-(CH_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis 4, für  $-O-(C_6H_4)-$ , für  $-NH-C(CH_3)_2-$  oder  $-NH-CH(CH_2CH_3)-$  steht, bevorzugt sind und zu Verwendungen, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß ein oder mehrere Copolymere verwendet werden, die Struktureinheiten der Formel VIII



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für  $-O-(CH_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis 4, für  $-O-(C_6H_4)-$ , für  $-NH-C(CH_3)_2-$  oder  $-NH-CH(CH_2CH_3)-$  steht, bevorzugt sind.

[0029] In den Polymeren können die Sulfonsäuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen, d. h. daß das acide Wasserstoffatom der Sulfonsäuregruppe in einigen oder allen Sulfonsäuregruppen gegen Metallionen, vorzugsweise Alkalimetallionen und insbesondere gegen Natriumionen, ausgetauscht sein kann. Entsprechende Verwendungen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Sulfonsäuregruppen im Copolymer teil- oder vollneutralisiert vorliegen, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

[0030] Die Monomerenverteilung in den erfindungsgemäß verwendeten Copolymeren beträgt bei Copolymeren, die nur Monomere aus den Gruppen i) und ii) enthalten, vorzugsweise jeweils 5 bis 95 Gew.-% i) bzw. ii), besonders bevorzugt 50 bis 90 Gew.-% Monomer aus der Gruppe i) und 10 bis 50 Gew.-% Monomer aus der Gruppe ii), jeweils bezogen auf das Polymer.

[0031] Bei Terpolymeren sind solche besonders bevorzugt, die 20 bis 85 Gew.-% Monomer aus der Gruppe i), 10 bis 60 Gew.-% Monomer aus der Gruppe ii) sowie 5 bis 30 Gew.-% Monomer aus der Gruppe iii) enthalten.

[0032] Die Molmasse der erfindungsgemäß verwendeten Polymere kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte Verwendungen sind dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymere Molmassen von 2000 bis 200.000  $\text{g mol}^{-1}$ , vorzugsweise von 4000 bis 25.000  $\text{g mol}^{-1}$  und insbesondere von 5000 bis 15.000  $\text{g mol}^{-1}$  aufweisen.

[0033] Die erfindungsgemäße Verwendung läßt sich in einfacher Weise dadurch realisieren, daß die genannten Copolymere in flüssige, pulverförmige oder tablettierte Reinigungsmittel oder in Klarspülmittel inkorporiert werden.

[0034] In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung gelangen die Copolymere im Klarspülgang des maschinellen Geschirrspülers zur Anwendung. Bevorzugte weitere Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung betreffen daher Klarspülmittel für das maschinelle Geschirrspülen sowie Kombinations-Angebotsformen, die Reinigungs- und Klarspülmittel miteinander verbinden, wobei letztere insbesondere in Pulver- oder Tablettenform angeboten werden.

[0035] Ein weiterer bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Klarspülmittel für das maschinelle Geschirrspülen, enthaltend Copolymere aus

- i) ungesättigten Carbonsäuren
- ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren
- iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren.

[0036] Solche Klarspülmittel werden – wie vorstehend beschrieben – vom Verbraucher in den Vorratstank der Geschirrspülmaschine gegeben, von wo sie automatisch in den Klarspülgang dosiert werden. Je nach Dosiervolumen und Fassungsvermögen des Tanks reicht eine Tankfüllung üblicherweise für 10 bis 50 Spülzyklen.

[0037] Analog zur bevorzugten Verwendung (siehe oben) sind auch erfindungsgemäße Klarspülmittel bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein oder mehrere Copolymer(e) enthalten, das/die Struktureinheiten der Formeln III und/oder IV, und/oder V, und/oder VI und/oder VII und/oder VIII enthalten.

[0038] Der Gehalt an einem oder mehreren Copolymeren in den erfindungsgemäßen Mitteln kann je nach Anwendungszweck und gewünschter Produktleistung variieren, wobei bevorzugte erfindungsgemäße Klarspülmittel dadurch gekennzeichnet sind, daß sie das bzw. die Copolymer(e) in Mengen von 0,001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 0,15 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf

das Klarspülmittel, enthalten.

[0039] Die erfindungsgemäßen Mittel können darüber hinaus als Tensidkomponente anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere Tenside enthalten, wobei nichtionische Tenside aufgrund ihres Schaumvermögens bevorzugt sind.

- 5 [0040] Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise  $C_{9-13}$ -Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus  $C_{12-18}$ -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus  $C_{12-18}$ -  
10 Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von  $\alpha$ -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z. B. die  $\alpha$ -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

- [0041] Weitere geeignete Anionentenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem  
15 Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

- [0042] Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der  $C_{12-18}$ -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der  $C_{10-20}$ -Oxoalkohole und diejenigen Halbestere sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der basis von fettemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die  $C_{12-16}$ -Alkylsulfate und  
25  $C_{12-15}$ -Alkylsulfate sowie  $C_{14-15}$ -Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Anionentenside.

- [0043] Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten  $C_{7-21}$ -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte  $C_{9-11}$ -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder  $C_{12-18}$ -Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

- [0044] Weitere geeignete Anionentenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten  $C_{8-18}$ -Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten  
35 einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingeeengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

- [0045] Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z. B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

- [0046] Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen  
45 die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

- [0047] Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z. B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise  $C_{12-14}$ -Alkohole mit 3 EO oder 4 EO,  $C_{9-11}$ -Alkohol mit 7 EO,  $C_{13-15}$ -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO,  $C_{12-18}$ -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus  $C_{12-14}$ -Alkohol mit 3 EO und  $C_{12-18}$ -Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

- [0048] Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel  $RO(G)_x$  eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

- [0049] Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

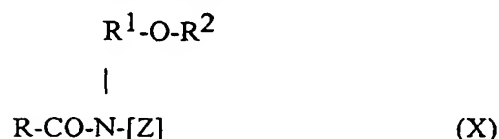
[0050] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

[0051] Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (IX),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $R^1$  für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

[0052] Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (X),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen,  $R^1$  für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und  $R^2$  für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei  $C_{1-4}$ -Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder Propoxylierte Derivate dieses Restes.

[0053] [Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

[0054] Als bevorzugte Tenside werden schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Mit besonderem Vorzug enthalten die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelkomponenten für das maschinellen Geschirrspülen nichtionische Tenside, insbesondere nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole. Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z. B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise  $C_{12-14}$ -Alkohole mit 3 EO oder 4 EO,  $C_{9-11}$ -Alkohol mit 7 EO,  $C_{13-15}$ -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO,  $C_{12-18}$ -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus  $C_{12-14}$ -Alkohol mit 3 EO und  $C_{12-18}$ -Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingenge engte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

[0055] Insbesondere bevorzugt sind erfindungsgemäße Klarspülmittel, die ein nichtionisches Tensid enthalten, das einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweist. Demzufolge sind bevorzugte Klarspülmittel dadurch gekennzeichnet, daß sie nichtionische(s) Tensid(e) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 20°C, vorzugsweise oberhalb von 25°C, besonders bevorzugt zwischen 25 und 60°C und insbesondere zwischen 26,6 und 43,3°C, enthalten.

[0056] Geeignete nichtionische Tenside, die Schmelz- bzw. Erweichungspunkte im genannten Temperaturbereich aufweisen, sind beispielsweise schwachschäumende nichtionische Tenside, die bei Raumtemperatur fest oder hochviskos sein können. Werden bei Raumtemperaturhochviskose Niotenside eingesetzt, so ist bevorzugt, daß diese eine Viskosität oberhalb von 20 Pas, vorzugsweise oberhalb von 35 Pas und insbesondere oberhalb 40 Pas aufweisen. Auch Niotenside, die bei Raumtemperatur wachsartige Konsistenz besitzen, sind bevorzugt.

[0057] Bevorzugt als bei Raumtemperatur feste einzusetzende Niotenside stammen aus den Gruppen der alkoxylierten Niotenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden wie Polyoxypropylen/Polyoxyäthylen/Polyoxypropylen (PO/EO/PO)-Tenside. Solche (PO/EO/PO)-Niotenside zeichnen sich darüber hinaus durch gute Schaumkontrolle aus.

[0058] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das nichtionische Tenside mit einem Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur ein ethoxyliertes Niotensid, das aus der Reaktion von einem Monohydroxyalkanol oder Alkylphenol mit 6 bis 20 C-Atomen mit vorzugsweise mindestens 12 Mol, besonders bevorzugt mindestens



15 Mol, insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol bzw. Alkylphenol hervorgegangen ist.

[0059] Ein besonders bevorzugtes bei Raumtemperatur festes, einzusetzendes Niotensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen ( $C_{16-20}$ -Alkohol), vorzugsweise einem  $C_{18}$ -Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind

5 die sogenannten "narrow range ethoxylates" (siehe oben) besonders bevorzugt.

[0060] Demnach enthalten besonders bevorzugte erfindungsgemäße Klarspülmittel ethoxylierte(s) Niotensid(e), das/ die aus  $C_{6-20}$ -Monohydroxyalkanolen oder  $C_{6-20}$ -Alkylphenolen oder  $C_{16-20}$ -Fettalkoholen und mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurde(n).

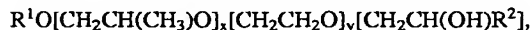
[0061] Das bei Raumtemperatur feste Niotensid besitzt vorzugsweise zusätzlich Propylenoxideinheiten im Molekül. Vorzugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids aus. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Monohydroxyalkanele oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyethylen-Polyoxypropylen Blockcopolymerenheiten aufweisen. Der Alkohol- bzw. Alkylphenolteil solcher Niotensidmoleküle macht dabei vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew.-% der gesamten

15 Molmasse solcher Niotenside aus. Bevorzugte Klarspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie ethoxylierte und propoxylierte Niotenside enthalten, bei denen die Propylenoxideinheiten im Molekül bis zu 25 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids ausmachen, enthalten.

[0062] Weitere besonders bevorzugt einzusetzende Niotenside mit Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur enthalten 40 bis 70% eines Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen-Blockpolymerblends, der 75 Gew.-% eines umgekehrten Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen mit 17 Mol Ethylenoxid und 44 Mol Propylenoxid und 25 Gew.-% eines Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen, initiiert mit Trimethylolpropan und enthaltend 24 Mol Ethylenoxid und 99 Mol Propylenoxid pro Mol Trimethylolpropan.

[0063] Nichtionische Tenside, die mit besonderem Vorzug eingesetzt werden können, sind beispielsweise unter dem Namen Poly Tergent® SLF-18 von der Firma Olin Chemicals erhältlich.

[0064] Ein weiter bevorzugtes erfindungsgemäßes Klarspülmittel enthält nichtionische Tenside der Formel



30 in der  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht,  $R^2$  einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 und y für einen Wert von mindestens 15 steht. [0065] Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



in der  $R^1$  und  $R^2$  für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen,  $R^3$  für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 8 stehen. Wenn der Wert  $x \geq 2$  ist, kann jedes  $R^3$  in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein.  $R^1$  und  $R^2$  sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest  $R^3$  sind H,  $-CH_3$  oder  $-CH_2CH_3$  besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich

45 von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15. [0066] Wie vorstehend beschrieben, kann jedes  $R^3$  in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein, falls  $x \geq 2$  ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest  $R^3$  ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ( $R^3 = H$ ) oder Propylenoxid- ( $R^3 = CH_3$ ) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergesetzt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x-Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

[0067] Insbesondere bevorzugte endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierte) Alkohole der obenstehenden Formel weisen Werte von k = 1 und j = 1 auf, so daß sich die vorstehende Formel zu



vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste  $R^1$  und  $R^2$  9 bis 14 C-Atome aufweisen,  $R^3$  für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

[0068] Faßt man die letztgenannten Aussagen zusammen, sind erfindungsgemäße Klarspülmittel bevorzugt, die endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



enthalten, in der  $R^1$  und  $R^2$  für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen,  $R^3$  für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12,



vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen, wobei Tenside des Typs



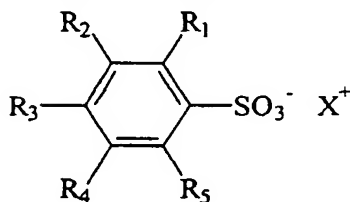
in denen x für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18 steht, besonders bevorzugt sind.

[0069] An Stelle der genannten Tenside oder in Verbindung mit ihnen können auch kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden. Zusammenfassend sind erfindungsgemäße Klarspülmittel bevorzugt, die Tensid(e), vorzugsweise nichtionische(s) Tensid(e) und insbesondere nichtionische(s) Tensid(e) aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole, in Mengen von 0,1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1 bis 40 Gew.-%, und insbesondere von 2 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Klarspülmittel, enthalten.

[0070] Nichtwäßrige Lösungsmittel, die in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden können, stammen beispielsweise aus der Gruppe ein- oder mehrwertigen Alkohole, Alkanolamine oder Glycolether, sofern sie im angegebenen Konzentrationsbereich mit Wasser mischbar sind. Vorzugsweise werden die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n- oder i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propan- oder Butandiol, Glycerin, Diglykol, Propyl- oder Butyldiglykol, Hexylenglykol, Ethylenglykoldimethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykol-methylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykoldimethyl-, -ethyl- oder -propyl-ether, Dipropylenglykoldimethyl-, oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylenglykol-t-butylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel, so daß bevorzugte Klarspülmittel dadurch gekennzeichnet sind, daß sie nichtwäßrige(s) Lösungsmittel, vorzugsweise Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, Glykol, Propandiol, Butandiol, Glycerin, Diglykol, Propyldiglykol, Butyldiglykol, Hexylenglykol, Ethylenglykoldimethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykol-methylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykoldimethyl-, -ethyl- oder -propyl-ether, Dipropylenglykoldimethyl-, oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylenglykol-t-butylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel, enthalten.

[0071] Die Klarspülmittel der vorliegenden Erfindung können weiterhin Hydrotrope enthalten. Der Zusatz solcher Stoffe bewirkt, daß eine schwerlösliche Substanz in Gegenwart des Hydrotrops, das selbst kein Lösungsmittel ist, wasserlöslich wird. Substanzen, die eine derartige Löslichkeitsverbesserung bewirken, werden als Hydrotrope oder Hydrotropika bezeichnet. Typische Hydrotrope, z. B. bei der Konfektionierung von flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln, sind Xylol- und Cumolsulfonat. Andere Substanzen, z. B. Harnstoff od. N-Methylacetamid, steigern die Löslichkeit durch einen strukturbrechenden Effekt, bei dem die Wasserstruktur in der Umgebung der hydrophoben Gruppe eines schwerlöslichen Stoffes abgebaut wird.

[0072] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Klarspülmittel enthalten Lösungsvermittler, vorzugsweise aromatische Sulfonate der Formel



enthält, in der jeder der Reste  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  unabhängig voneinander ausgewählt ist aus H oder einem  $C_{1-5}$ -Alkyl- oder -Alkenylrest und X für ein Kation steht.

[0073] Bevorzugte Substituenten  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  sind dabei unabhängig voneinander ausgewählt aus H oder einem Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl- oder neo-Pentylrest. In der Regel sind mindestens drei der genannten Reste  $R^1$  bis  $R^5$  Wasserstoffatome, wobei aromatische Sulfonate bevorzugt sind, in denen drei bzw. vier Substituenten am aromatischen Ring Wasserstoffatome sind. Der verbleibende bzw. die verbleibenden zwei Reste können dabei jede Stellung zur Sulfonatgruppe und zueinander einnehmen. Bei monosubstituierten Verbindungen der Formel I ist es bevorzugt, wenn der Rest  $R_3$  ein Alkylrest ist, während  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$ , und  $R_5$  für H stehen (para-Substitution).

[0074] Besonders bevorzugte aromatische Sulfonate sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Toluol-, Cumol- oder Xylolsulfonat.

[0075] Von den zwei technisch erhältlichen Toluolsulfonaten (ortho- und para-Toluolsulfonat) ist das para-Isomer im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt. Auch bei den Cumolsulfonaten stellt das para-Isopropylbenzolsulfonat die bevorzugte Verbindung dar.

[0076] Da Xylol technisch meist als Isomerengemisch eingesetzt wird, stellt auch das technisch erhältliche Xylolsulfonat ein Gemisch mehrerer Verbindungen dar, die sich aus der Sulfonierung von ortho-, meta- und para-Xylol ergeben. In diesen Isomerengemischen dominieren die Verbindungen, in denen jeweils folgende Reste in der allgemeinen Formel I für Methylgruppen stehen (alle anderen Reste stehen für H):  $R_1$  und  $R_2$ ,  $R_1$  und  $R_4$ ,  $R_1$  und  $R_3$  sowie  $R_1$  und  $R_5$ . Bei den Xylolsulfonaten steht folglich bevorzugt mindestens eine Methylgruppe in ortho-Stellung zur Sulfonatgruppe.

[0077] X in der vorstehend angegebenen allgemeinen Formel steht für ein Kation, beispielsweise ein Alkalimetallkation wie Natrium oder Kalium. X kann aber auch für den ladungsäquivalenten Anteil eines mehrwertigen Kations stehen, beispielsweise für  $Mg^{2+}/2$  oder  $Al^{3+}/3$ , wobei von den genannten Kationen das Natrium bevorzugt ist.

[0078] Die Sulfonate werden erfindungsgemäß bevorzugt in Mengen von 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,3 bis 5 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Klarspülmittel, eingesetzt.

[0079] Auch Acidifizierungsmittel können den erfindungsgemäßen Klarspülmitteln zugesetzt werden, um den pH-Wert der Flotte im Klarspülgang zu erniedrigen. Hier bieten sich sowohl anorganische Säuren als auch organische Säuren an, sofern diese mit den übrigen Inhaltsstoffen verträglich sind. Aus Gründen des Verbraucherschutzes und der Handhabungssicherheit sind insbesondere die festen Mono-, Oligo- und Polycarbonsäuren einsetzbar. Aus dieser Gruppe wiederum bevorzugt sind Citronensäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure sowie Polyacrylsäure. Organische Sulfonsäuren wie Amidosulfonsäure sind ebenfalls einsetzbar. Kommerziell erhältlich und als Acidifizierungsmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls bevorzugt einsetzbar ist Sokalan® DCS (Warenzeichen der BASF), ein Gemisch aus Bernsteinsäure (max. 31 Gew.-%), Glutarsäure (max. 50 Gew.-%) und Adipinsäure (max. 33 Gew.-%). Klarspülmittel, die Acidifizierungsmittel, vorzugsweise organische Säuren unter besonderer Bevorzugung von Adipinsäure, Amidosulfonsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Malonsäure, Oxalsäure und Weinsäure sowie Mischungen dieser Säuren, enthalten, sind bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung.

[0080] Die erfindungsgemäßen Klarspülmittel können vorzugsweise zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Soil-release-Polymere, der Farbstoffe und der Duftstoffe enthalten. Diese werden weiter unten ausführlich beschrieben.

[0081] Die vorstehend beschriebenen Klarspülmittel eignen sich zur Dosierung über den Vorratstank handelsüblicher Geschirrspülmaschinen. Die erfindungsgemäß bevorzugte Verwendung der diquaternären Polysiloxane läßt sich aber auch verwirklichen, indem löseverzögerte Angebotsformen bereitgestellt werden, die vom Verbraucher vor Beginn des Reinigungsgangs in die Geschirrspülmaschine eindosiert werden, aber die Wirkstoffe erst im Klarspülgang freisetzen.

Dies hat den Vorteil, daß der Verbraucher nur noch ein Produkt – statt bisher zwei – dosieren muß.  
[0082] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein teilchenförmiger Klarspüler für das maschinelle Geschirrspülen, dadurch gekennzeichnet, daß er

- a) 0 bis 65 Gew.-% eines oder mehrerer Trägermaterialien,
- b) 30 bis 70 Gew.-% Hüllsubstanz(en) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 50°C,
- c) 0 bis 65 Gew.-% Fettstoff(e),
- d) 0 bis 50 Gew.-% weiterer Wirk- und/oder Hilfsstoffe sowie
- e) 0,1 bis 70 Gew.-% an Copolymeren aus
  - i) ungesättigten Carbonsäuren
  - ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren
  - iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren

enthält.

[0083] Als Trägerstoffe a) kommen sämtliche bei Raumtemperatur festen Substanzen in Frage. Üblicherweise wird man dabei Stoffe auswählen, die im Reinigungsgang eine zusätzliche Wirkung entfalten, wobei sich Gerüststoffe besonders anbieten. In bevorzugten Trägermaterial-haltigen teilchenförmigen Klarspülern sind als Trägermaterialien Stoffe aus der Gruppe der wasserlöslichen Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoffe, vorzugsweise der Carbonate, Hydrogencarbonate, Sulfate, Phosphate und der bei Raumtemperatur festen organischen Oligocarbonsäuren in Mengen von 35 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 40 bis 55 Gew.-% und insbesondere von 45 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Teilchengewicht, enthalten.

[0084] Die genannten bevorzugten Trägerstoffe werden weiter unten ausführlich beschrieben.

[0085] Die teilchenförmigen Klarspüler können auch ohne Trägermaterialien formuliert werden und damit lediglich aus den Inhaltsstoffen b) bis e) bestehen. Die Herstellung solcher Komponenten erfolgt in der Regel durch formgebende Verarbeitung einer aufgeschmolzenen Mischung der Inhaltsstoffe. Trägermaterial-haltige Klarspülerpartikel können beispielsweise durch Aufsprühen, -düsen oder -gießen einer solchen Schmelze auf die Trägermaterialien erhalten werden.

[0086] Die Herstellungsverfahren werden weiter unten beschrieben; es folgt eine Beschreibung der Inhaltsstoffe b) bis d), wobei die Mengenangaben sich auf Trägermaterial-freie Klarspülerpartikel beziehen. Sollen trägermaterialbasierte Partikel hergestellt werden, beziehen sich die nachstehenden Angaben auf die Zusammensetzung der Mischung/Schmelze, die auf die Träger aufgebracht wird, wobei der Anteil am Partikel sich aus den Anteilen von Mischung und Trägermaterial im Partikel ergibt.

[0087] An die Hüllsubstanzen, die in den erfindungsgemäßen Klarspülerpartikeln eingesetzt werden, werden verschiedene Anforderungen gestellt, die zum einen das Schmelzbeziehungsweise Erstarrungsverhalten, zum anderen jedoch auch die Materialeigenschaften der Umhüllung im erstarrten Zustand, d. h. im Klarspülerpartikel betreffen. Da die Klarspülerpartikel bei Transport oder Lagerung dauerhaft gegen Umgebungseinflüsse geschützt sein sollen, muß die Hüllsubstanz eine hohe Stabilität gegenüber beispielsweise bei Verpackung oder Transport auftretenden Stoßbelastungen aufweisen. Die Hüllsubstanz sollte also entweder zumindest teilweise elastische oder zumindest plastische Eigenschaften aufweisen, um auf eine auftretende Stoßbelastung durch elastische oder plastische Verformung zu reagieren und nicht zu zerbrechen. Die Hüllsubstanz sollte einen Schmelzbereich (Erstarrungsbereich) in einem solchen Temperaturbereich aufweisen, bei dem die zu umhüllenden Aktivstoffe keiner zu hohen thermischen Belastung ausgesetzt werden. Andererseits muß der Schmelzbereich jedoch ausreichend hoch sein, um bei zumindest leicht erhöhter Temperatur noch einen wirksamen Schutz für die eingeschlossenen Aktivstoffe zu bieten. Erfindungsgemäß weisen die Hüllsubstanzen einen Schmelzpunkt über 30°C auf.

[0088] Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Hüllsubstanz keinen scharf definierten Schmelzpunkt zeigt, wie er üblicherweise bei reinen, kristallinen Substanzen auftritt, sondern einen unter Umständen mehrere Grad Celsius umfassenden Schmelzbereich aufweist.

[0089] Die Hüllsubstanz weist vorzugsweise einen Schmelzbereich auf, der zwischen etwa 45°C und etwa 75°C liegt. Das heißt im vorliegenden Fall, daß der Schmelzbereich innerhalb des angegebenen Temperaturintervalls auftritt und bezeichnet nicht die Breite des Schmelzbereichs. Vorzugsweise beträgt die Breite des Schmelzbereichs wenigstens 1°C,

vorzugsweise etwa 2 bis etwa 3°C.

[0090] Die oben genannten Eigenschaften werden in der Regel von sogenannten Wachsen erfüllt. Unter "Wachsen" wird eine Reihe natürlicher oder künstlich gewonnener Stoffe verstanden, die in der Regel über 40°C ohne Zersetzung schmelzen und schon wenig oberhalb des Schmelzpunktes verhältnismäßig niedrigviskos und nicht fadenziehend sind. Sie weisen eine stark temperaturabhängige Konsistenz und Löslichkeit auf.

[0091] Nach ihrer Herkunft teilt man die Wachse in drei Gruppen ein, die natürlichen Wachse, chemisch modifizierte Wachse und die synthetischen Wachse.

[0092] Zu den natürlichen Wachsen zählen beispielsweise pflanzliche Wachse wie Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Espartograswachs, Korkwachs, Guarumawachs, Reiskeimölwachs, Zuckerrohrwachs, Ouricurywachs, oder Montanwachs, tierische Wachse wie Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat, Lanolin (Wollwachs), oder Bürzelfett, Mineralwachse wie Ceresin oder Ozokerit (Erdwachs), oder petrochemische Wachse wie Petrolatum, Paraffinwachse oder Mikrowachse.

[0093] Zu den chemisch modifizierten Wachsen zählen beispielsweise Hartwachse wie Montanesterwachse, Sassocerinsäure oder hydrierte Jojobawachse.

[0094] Unter synthetischen Wachsen werden in der Regel Polyalkylenwachse oder Polyalkylen glycolwachse verstanden. Als Hüllmaterialien einsetzbar sind auch Verbindungen aus anderen Stoffklassen, die die genannten Erfordernisse hinsichtlich des Erweichungspunktes erfüllen. Als geeignete synthetische Verbindungen haben sich beispielsweise höhere Ester der Phthalsäure, insbesondere Dicyclohexylphthalat, das kommerziell unter dem Namen Unimoll® 66 (Bayer AG) erhältlich ist, erwiesen. Geeignet sind auch synthetisch hergestellte Wachse aus niederen Carbonsäuren und Fettalkoholen, beispielsweise Dimyristyl Tartrat, das unter dem Namen Cosmacol® ETLP (Condea) erhältlich ist. Umgekehrt sind auch synthetische oder teilsynthetische Ester aus niederen Alkoholen mit Fettsäuren aus nativen Quellen einsetzbar. In diese Stoffklasse fällt beispielsweise das Tegin® 90 (Goldschmidt), ein Glycerinmonostearat-palmitat. Auch Schellack, beispielsweise Schellack-KPS-Dreiring-SP (Kalkhoff GmbH) ist erfindungsgemäß als Hüllmaterial einsetzbar.

[0095] Ebenfalls zu den Wachsen im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden beispielsweise die sogenannten Wachsalkohole gerechnet. Wachsalkohole sind höhermolekulare, wasserunlösliche Fettalkohole mit in der Regel etwa 22 bis 40 Kohlenstoffatomen. Die Wachsalkohole kommen beispielsweise in Form von Wachsestern höhermolekularer Fettsäuren (Wachssäuren) als Hauptbestandteil vieler natürlicher Wachse vor. Beispiele für Wachsalkohole sind Lignocerylalkohol (1-Tetracosanol), Cetylalkohol, Myristylalkohol oder Melissylalkohol. Die Umhüllung der erfindungsgemäß umhüllten Feststoffpartikel kann gegebenenfalls auch Wollwachsalkohole enthalten, worunter man Triterpenoid- und Steroidalkohole, beispielsweise Lanolin, versteht, das beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Argowax® (Pamenter & Co) erhältlich ist. Ebenfalls zumindest anteilig als Bestandteil der Umhüllung einsetzbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Fettsäureglycerinester oder Fettsäurealkanolamide aber gegebenenfalls auch wasserunlösliche oder nur wenig wasserlösliche Polyalkylen glycolverbindungen.

[0096] Bevorzugt enthält die in den erfindungsgemäßen Klarspülerpartikeln enthaltene Hüllsubstanz im überwiegenden Anteil Paraffinwachs. Das heißt, daß wenigstens 50 Gew.-% der insgesamt enthaltenen Hüllsubstanzen, vorzugsweise mehr, aus Paraffinwachs bestehen. Besonders geeignet sind Paraffinwachsgehalte (bezogen auf Gesamt-Hüllsubstanz) von etwa 60 Gew.-%, etwa 70 Gew.-% oder etwa 80 Gew.-%, wobei noch höhere Anteile von beispielsweise mehr als 90 Gew.-% besonders bevorzugt sind. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung besteht die Gesamtmenge der eingesetzten Hüllsubstanz ausschließlich aus Paraffinwachs.

[0097] Paraffinwachse weisen gegenüber den anderen genannten, natürlichen Wachsen im Rahmen der vorliegenden Erfindung den Vorteil auf, daß in einer alkalischen Reinigungsumgebung keine Hydrolyse der Wachse stattfindet (wie sie beispielsweise bei den Wachsestern zu erwarten ist), da Paraffinwachs keine hydrolysierbaren Gruppen enthält.

[0098] Paraffinwachse bestehen hauptsächlich aus Alkanen, sowie niedrigen Anteilen an Iso- und Cycloalkanen. Das erfindungsgemäß einzusetzende Paraffin weist bevorzugt im wesentlichen keine Bestandteile mit einem Schmelzpunkt von mehr als 70°C, besonders bevorzugt von mehr als 60°C auf. Anteile hochschmelzender Alkane im Paraffin können bei Unterschreitung dieser Schmelztemperatur in der Reinigungsmittelflotte nicht erwünschte Wachsrückstände auf den zu reinigenden Oberflächen oder dem zu reinigenden Gut hinterlassen. Solche Wachsrückstände führen in der Regel zu einem unschönen Aussehen der gereinigten Oberfläche und sollten daher vermieden werden.

[0099] Bevorzugte teilchenförmige Klarspüler enthalten als Hüllsubstanz mindestens ein Paraffinwachs mit einem Schmelzbereich von 50°C bis 60°C.

[0100] Vorzugsweise ist der Gehalt des eingesetzten Paraffinwachses an bei Umgebungstemperatur (in der Regel etwa 10 bis etwa 30°C) festen Alkanen, Isoalkanen und Cycloalkanen möglichst hoch. Je mehr feste Wachsbestandteile in einem Wachs bei Raumtemperatur vorhanden sind, desto brauchbarer ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung. Mit zunehmenden Anteil an festen Wachsbestandteilen steigt die Belastbarkeit der Klarspülerpartikel gegenüber Stößen oder Reibung an anderen Oberflächen an, was zu einem länger anhaltenden Schutz der Partikel Aktivstoffe führt. Hohe Anteile an Ölen oder flüssigen Wachsbestandteilen können zu einer Schwächung der Partikel führen, wodurch Poren geöffnet werden und die Aktivstoffe den Eingangs genannten Umgebungseinflüssen ausgesetzt werden.

[0101] Die Hüllsubstanz kann neben Paraffin als Hauptbestandteil noch eine oder mehrere der oben genannten Wachse oder wachsartigen Substanzen enthalten. Grundsätzlich sollte das die Hüllsubstanz bildende Gemisch so beschaffen sein, daß die Klarspülerpartikel wenigstens weitgehend wasserunlöslich sind. Die Löslichkeit in Wasser sollte bei einer Temperatur von etwa 30°C etwa 10 mg/l nicht übersteigen und vorzugsweise unterhalb 5 mg/l liegen.

[0102] In jedem Fall sollte die Umhüllung jedoch eine möglichst geringe Wasserlöslichkeit, auch in Wasser mit erhöhter Temperatur, aufweisen, um eine temperaturunabhängige Freisetzung der Aktivsubstanzen möglichst weitgehend zu vermeiden.

[0103] Das vorstehend beschriebene Prinzip dient der verzögerten Freisetzung von Inhaltsstoffen zu einem bestimmten Zeitpunkt im Reinigungsgang und läßt sich besonders vorteilhaft anwenden, wenn im Hauptspülgang mit niedrigerer Temperatur (beispielsweise 55°C) gespült wird, so daß die Aktivsubstanz aus den Klarspülerpartikeln erst im Klarspülgang bei höheren Temperaturen (ca. 70°C) freigesetzt wird.

[0104] Bevorzugte teilchenförmige Klarspüler enthalten als Hüllsubstanz ein oder mehrere Stoffe mit einem Schmelzbereich von 40°C bis 75°C in Mengen von 6 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Teilchengewicht, wobei teilchenförmige bevorzugt sind, die als Inhaltsstoff b) einen oder mehrere Stoffe mit einem Schmelzbereich zwischen 50 und 100°C, vorzugsweise zwischen 52,5 und 80°C und insbesondere zwischen 55 und 75°C, enthalten, wobei Paraffinwaxse mit einem Schmelzbereich von 50°C bis 65°C und/oder Stoffe aus der Gruppe der Polyethylenglycole (PEG) und/oder Polypropylenglycole (PPG) bevorzugte Hüllsubstanzen sind.

[0105] Als dritten Inhaltsstoff können die erfindungsgemäßen teilchenförmigen Klarspüler einen oder mehrere Fettstoffe enthalten, wobei bevorzugte Klarspülmittel dadurch gekennzeichnet sind, daß sie als Inhaltsstoff c) 1 bis 60, vorzugsweise 5 bis 55, besonders bevorzugt 10 bis 50 und insbesondere 20 bis 45 Gew.-% Fettstoff(e) enthalten.

[0106] Unter Fettstoffen c) werden im Rahmen dieser Anmeldung bei Normaltemperatur (20°C) flüssige bis feste Stoffe aus der Gruppe der Fettalkohole, der Fettsäuren und der Fettsäurederivate, insbesondere der Fettsäureester, verstanden. Umsetzungsprodukte von Fettalkoholen mit Alkylenoxiden sowie die Salze von Fettsäuren zählen im Rahmen der vorliegenden Anmeldung zu den Tensiden (siehe oben) und sind keine Fettstoffe im Sinne der Erfindung. Als Fettstoffe lassen sich erfindungsgemäß bevorzugt Fettalkohole und Fettalkoholgemische, Fettsäuren und Fettsäuregemische, Fettsäureester mit Alkanolen bzw. Diolen bzw. Polyolen, Fettsäureamide, Fettamine usw. einsetzen.

[0107] Bevorzugte Reinigungsmittelkomponenten enthalten als Inhaltsstoff c) einen oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Fettalkohole, der Fettsäuren und der Fettsäureester.

[0108] Als Fettalkohole werden beispielsweise die aus nativen fetten und Ölen zugänglichen Alkohole 1-Hexanol (Capronalkohol), 1-Heptanol (Önanthalkohol), 1-Octanol (Caprylalkohol), 1-Nonanol (Pelargonalkohol), 1-Decanol (Caprinalkohol), 1-Undecanol, 1-Undecen-1-ol, 1-Dodecanol (Laurylalkohol), 1-Tridecanol, 1-Tetradecanol (Myristylalkohol), 1-Pentadecanol, 1-Hexadecanol (Cetylalkohol), 1-Heptadecanol, 1-Octadecanol (Stearylalkohol), 9-cis-Octadecen-1-ol (Oleylalkohol), 9-trans-Octadecen-1-ol (Erucylalkohol), 9-cis-Octadecen-1,12-diol (Ricinolalkohol), all-cis-9,12-Octadecadien-1-ol (Linoleylalkohol), all-cis-9,12,15-Octadecatrien-1-ol (Linolenylalkohol), 1-Nonadecanol, 1-Eicosanol (Arachidylalkohol), 9-cis-Eicosen-1-ol (Gadoleylalkohol), 5,8,11,14-Eicosatetraen-1-ol, 1-Heneicosanol, 1-Docosanol (Behenylalkohol), 1-3-cis-Docosen-1-ol (Erucylalkohol), 1-3-trans-Docosen-1-ol (Brassidylalkohol) sowie Mischungen dieser Alkohole eingesetzt. Erfindungsgemäß sind auch Guerbetalkohole und Oxoalkohole, beispielsweise C<sub>13-15</sub>-Oxoalkohole oder Mischungen aus C<sub>12-18</sub>-Alkoholen mit C<sub>12-14</sub>-Alkoholen problemlos als Fettstoffe einsetzbar. Selbstverständlich können aber auch Alkoholgemische eingesetzt werden, beispielsweise solche wie die durch Ethylenpolymerisation nach Ziegler hergestellten C<sub>16-18</sub>-Alkohole. Spezielle Beispiele für Alkohole, die als Komponente c) eingesetzt werden können, sind die bereits obengenannten Alkohole sowie Laurylalkohol, Palmityl- und Stearylalkohol und Mischungen derselben.

[0109] Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Reinigungsmittelkomponenten enthalten als Inhaltsstoff c) einen oder mehrere C<sub>10-30</sub>-Fettalkohole, vorzugsweise C<sub>12-24</sub>-Fettalkohole unter besonderer Bevorzugung von 1-Hexadecanol, 1-Octadecanol, 9-cis-Octadecen-1-ol, all-cis-9,12-Octadecadien-1-ol, all-cis-9,12,15-Octadecatrien-1-ol, 1-Docosanol und deren Mischungen.

[0110] Als Inhaltsstoff c) lassen sich auch Fettsäuren einsetzen. Diese werden technisch größtenteils aus nativen Fetten und Ölen durch Hydrolyse gewonnen. Während die bereits im vergangenen Jahrhundert durchgeführte alkalische Verseifung direkt zu den Alkalisalzen (Seifen) führte, wird heute großtechnisch zur Spaltung nur Wasser eingesetzt, das die Fette in Glycerin und die freien Fettsäuren spaltet. Großtechnisch angewendete Verfahren sind beispielsweise die Spaltung im Autoklaven oder die kontinuierliche Hochdruckspaltung. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Fettstoff einsetzbare Carbonsäuren sind beispielsweise Hexansäure (Capronsäure), Heptansäure (Önansäure), Octansäure (Caprylsäure), Nonansäure (Pelargonsäure), Decansäure (Caprinsäure), Undecansäure usw.. Bevorzugt ist im Rahmen der vorliegenden Verbindung der Einsatz von Fettsäuren wie Dodecansäure (Laurinsäure), Tetradecansäure (Myristinsäure), Hexadecansäure (Palmitinsäure), Octadecansäure (Stearinsäure), Eicosansäure (Arachinsäure), Docosansäure (Behen-säure), Tetracosansäure (Lignocerinsäure), Hexacosansäure (Cerotinsäure), Triacotansäure (Melissinsäure) sowie der ungesättigten Seizes 9c-Hexadecensäure (Palmitoleinsäure), 6c-Octadecensäure (Petroselinsäure), 6t-Octadecensäure (Petroselaidinsäure), 9c-Octadecensäure (Ölsäure), 9t-Octadecensäure (Elaidinsäure), 9c,12c-Octadecadiensäure (Linol-säure), 9t,12t-Octadecadiensäure (Linolaidinsäure) und 9c,12c,15c-Octadecatreinsäure (Linolensäure). Selbstverständ-lich sind auch Tridecansäure, Pentadecansäure, Margarinsäure, Nonadecansäure, Erucasäure, Elaeostearinsäure und Arachidonsäure einsetzbar. Aus Kostengründen ist es bevorzugt, nicht die reinen Spezies einzusetzen, sondern techni-sche Gemische der einzelnen Säuren, wie sie aus der Fettsäurespaltung zugänglich sind. Solche Gemische sind beispielsweise Koskosölsäure (ca. 6 Gew.-% C<sub>8</sub>, 6 Gew.-% C<sub>10</sub>, 48 Gew.-% C<sub>12</sub>, 18 Gew.-% C<sub>14</sub>, 10 Gew.-% C<sub>16</sub>, 2 Gew.-% C<sub>18</sub>, 8 Gew.-% C<sub>18</sub>, 1 Gew.-% C<sub>18</sub>), Palmkernölsäure (ca. 4 Gew.-% C<sub>8</sub>, 5 Gew.-% C<sub>10</sub>, 50 Gew.-% C<sub>12</sub>, 15 Gew.-% C<sub>14</sub>, 7 Gew.-% C<sub>16</sub>, 2 Gew.-% C<sub>18</sub>, 15 Gew.-% C<sub>18</sub>, 1 Gew.-% C<sub>18</sub>), Talgfettsäure (ca. 3 Gew.-% C<sub>14</sub>, 26 Gew.-% C<sub>16</sub>, 2 Gew.-% C<sub>16</sub>, 2 Gew.-% C<sub>17</sub>, 17 Gew.-% C<sub>18</sub>, 44 Gew.-% C<sub>18</sub>, 3 Gew.-% C<sub>18</sub>, 1 Gew.-% C<sub>18</sub>), gehärtete Talgfettsäure (ca. 2 Gew.-% C<sub>14</sub>, 28 Gew.-% C<sub>16</sub>, 2 Gew.-% C<sub>17</sub>, 63 Gew.-% C<sub>18</sub>, 1 Gew.-% C<sub>18</sub>), technische Ölsäure (ca. 1 Gew.-% C<sub>12</sub>, 3 Gew.-% C<sub>14</sub>, 5 Gew.-% C<sub>16</sub>, 6 Gew.-% C<sub>16</sub>, 1 Gew.-% C<sub>17</sub>, 2 Gew.-% C<sub>18</sub>, 70 Gew.-% C<sub>18</sub>, 10 Gew.-% C<sub>18</sub>, 0,5 Gew.-% C<sub>18</sub>), technische Palmitin/Stearinsäure (ca. 1 Gew.-% C<sub>12</sub>, 2 Gew.-% C<sub>14</sub>, 45 Gew.-% C<sub>16</sub>, 2 Gew.-% C<sub>17</sub>, 47 Gew.-% C<sub>18</sub>, 1 Gew.-% C<sub>18</sub>) sowie Sojabohnenölsäure (ca. 2 Gew.-% C<sub>14</sub>, 15 Gew.-% C<sub>16</sub>, 5 Gew.-% C<sub>18</sub>, 25 Gew.-% C<sub>18</sub>, 45 Gew.-% C<sub>18</sub>, 7 Gew.-% C<sub>18</sub>).

[0111] Als Fettsäureester lassen sich die Ester von Fettsäuren mit Alkanolen, Diolen oder Polyolen einsetzen, wobei Fettsäurepolyolester bevorzugt sind. Als Fettsäurepolyolester kommen Mono- bzw. Diester von Fettsäuren mit bestimm-ten Polyolen in Betracht. Die Fettsäuren, die mit den Polyolen verestert werden, sind vorzugsweise gesättigte oder unge-sättigte Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen, beispielsweise Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, wobei bevorzugt die technisch anfallenden Gemische der Fettsäuren verwendet werden, beispielsweise die von Kokos-, Palmkern- oder Talgfett abgeleiteten Säuregemische. Insbesondere Säuren oder Gemische von Säuren mit 16 bis 18 C-Atomen wie beispielsweise Talgfettsäure sind zur Veresterung mit den mehrwertigen Alkoholen geeignet. Als Polyole,

die mit den vorstehend genannten Fettsäuren verestert werden, kommen im Rahmen der vorliegenden Erfindung Sorbitol, Trimethylolpropan, Neopentylglycol, Ethylenglycol, Polyethylenglycole, Glycerin und Polyglycerine in Betracht. [1012] Bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sehen vor, daß als Polyol, das mit Fettsäure(n) verestert wird, Glycerin verwendet wird. Demzufolge sind erfindungsgemäße Reinigungsmittelkomponenten bevorzugt, die als Inhaltsstoff c) einen oder mehrerer Fettstoffe aus der Gruppe der Fettalkohole und Fettsäureglyceride enthalten. Besonders bevorzugte Reinigungsmittelkomponente enthalten als Komponente c) eines Fettstoffs aus der Gruppe der Fettalkohole und Fettsäuremonoglyceride. Beispiele für solche bevorzugt eingesetzten Fettstoffe sind Glycerin-monostearinsäureester bzw. Glycerin-monopalmitinsäureester.

[1013] Die erfindungsgemäßen teilchenförmigen Klarspüler können vorzugsweise als Inhaltsstoff d) weitere Wirk- und/oder Hilfsstoffe aus den Gruppen der Tenside, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, soil-release-Polymere, Enzyme, Silberschutzmittel, Komplexbildner, Farbstoffe und Duftstoffe in Mengen von 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 2,5 bis 45 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 30 Gew.-%, enthalten.

[1014] Besonders bevorzugt ist hierbei der Einsatz der weiter oben beschriebenen Tenside, so daß bevorzugte teilchenförmige Klarspüler dadurch gekennzeichnet sind, daß sie als Inhaltsstoff d) zusätzlich Tensid(e), vorzugsweise nichtionische(s) Tensid(e), besonders bevorzugt solche aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole, in Mengen von 5 bis 47,5 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 45 Gew.-%, besonders bevorzugt von 15 bis 42,5 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf den teilchenförmigen Klarspüler, enthalten.

[1015] Die weiteren Reinigungsmittel-Inhaltsstoffe, die als Komponente d) in die erfindungsgemäßen Klarspüler inkorporiert werden können, werden weiter unten ausführlich beschrieben.

[1016] Als Inhaltsstoff e) enthalten die erfindungsgemäßen teilchenförmigen Klarspüler die erfindungsgemäß verwendeten Copolymere, wobei die oben genannten Ausführungen bezüglich bevorzugter Spezies völlig analog gelten. Um Redundanzen zu vermeiden, wird daher auf die oben genannten Formeln verwiesen. Bevorzugte teilchenförmige Klarspüler enthalten dabei ein oder mehrere Copolymer(e) in Mengen von 0,5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2,5 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf den teilchenförmigen Klarspüler, das/die Struktureinheiten der Formeln III und/oder IV, und/oder V, und/oder VI und/oder VII und/oder VIII enthalten.

[1017] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung teilchenförmiger Reinigungsmittelkomponenten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine Schmelze aus

- a) 30 bis 70 Gew.-% Hüllsubstanz(en) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 50°C,
  - b) 0 bis 65 Gew.-% Fettstoff(en),
  - c) 0 bis 50 Gew.-% weiteren Wirk- und/oder Hilfsstoffe sowie
  - d) 0,1 bis 70 Gew.-% an Copolymeren aus
    - i) ungesättigten Carbonsäuren
    - ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren
    - iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren
- auf ein oder mehrere Trägermaterialien aufbringt und die Mischung formgebend verarbeitet.

[1018] Bei dieser Verfahrensvariante wird zunächst eine Schmelze hergestellt, die weitere Wirk- und Hilfsstoffe enthalten kann. Diese wird auf ein Trägermaterial gegeben und in Mischung mit diesem Trägermaterial formgebend verarbeitet.

[1019] Bei dem genannten Herstellungsverfahren für die erfindungsgemäßen Klarspülerpartikel sind Verfahrensvarianten bevorzugt, bei denen die schmelzbare Substanz, 25 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% und insbesondere 40 bis 52 Gew.-% der Schmelze ausmacht.

[1020] Das Aufbringen der Schmelze auf das Trägermaterial kann in sämtlichen üblichen Mischvorrichtungen durchgeführt werden. Der formgebende Verarbeitungsschritt für das Gemisch aus Schmelze und Trägermaterial unterliegt ebenfalls keinen verfahrenstechnischen Beschränkungen, so daß der Fachmann auch hier aus den ihm geläufigen Verfahren auswählen kann. Bei Versuchen der Anmelderin haben sich Verfahren als bevorzugt herausgestellt, bei denen die formgebende Verarbeitung durch Granulieren, Kompaktieren, Pelletieren, Extrudieren oder Tablettieren erfolgt.

[1021] Das erfindungsgemäße Verfahren umfaßt das Aufbringen von Schmelzen aus den Inhaltsstoffen a) bis d) auf Trägermaterialien. Prinzipiell können Schmelze und Trägerstoff(e) in variierenden Mengen in den resultierenden Klarspülerpartikeln enthalten sein. Bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß eine Mischung aus 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 45 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 40 Gew.-% und insbesondere 20 bis 35 Gew.-% einer Schmelze aus den Inhaltsstoffen a) bis d) und 50 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 55 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 85 Gew.-% und insbesondere 65 bis 80 Gew.-% Trägermaterial(ien) formgebend verarbeitet wird.

[1022] Bezüglich der Inhaltsstoffe, die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt und zu den erfindungsgemäßen Trägermaterial-basierten Reinigungsmittelkomponenten verarbeitet werden, gilt analog das weiter oben Ausgeführte.

[1023] Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelkomponenten können auch trägermaterialfrei formuliert werden, so daß sie lediglich aus den Inhaltsstoffen a) bis d) bestehen. Zur Herstellung teilchenförmiger erfindungsgemäßer Reinigungsmittelkomponenten haben sich dabei insbesondere das Verprillen, das Pastillieren und die Verschuppung mittels Kühlwalzen bewährt.

[1024] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher in einer ersten Ausführungsform ein Verfahren zur Herstellung verprillter Reinigungsmittelkomponenten, bei dem man eine Schmelze aus

- a) 30 bis 70 Gew.-% Hüllsubstanz(en) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 50°C,
- b) 0 bis 65 Gew.-% Fettstoff(en),
- c) 0 bis 50 Gew.-% weiteren Wirk- und/oder Hilfsstoffe sowie
- d) 0,1 bis 70 Gew.-% an Copolymeren aus

- i) ungesättigten Carbonsäuren
- ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren
- iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren

5 in einen Kaltgasstrom eindüst.

[0125] Das erfindungsgemäße Verfahren, das kurz als Prillen bezeichnet wird, umfaßt die Herstellung körniger Körper aus schmelzbaren Stoffen, wobei die Schmelze aus den Inhaltsstoffen a) bis d) an der Spitze eines Turmes in definierter Tröpfchengröße eingesprüht wird, im freien Fall erstarrt und die Prills am Boden des Turmes als Granulat anfallen.

10 [0126] Als Kaltgasstrom können ganz allgemein sämtliche Gase eingesetzt werden, wobei die Temperatur des Gases unter der Schmelztemperatur der Schmelze liegt. Um lange Fallstrecken zu vermeiden, wird oft mit abgekühlten Gasen gearbeitet, beispielsweise mit tiefgekühlter Luft oder gar mit flüssigem Stickstoff, der in die Sprühtürme eingedüst wird.

[0127] Die Korngröße der entstehenden Prills kann über die Wahl der Tröpfchengröße variiert werden, wobei technisch einfach realisierbare Partikelgrößen im Bereich von 0,5 bis 2 mm, vorzugsweise um 1 mm, liegen.

15 [0128] Ein Alternativverfahren zur Verprillung besteht in der Pastillierung. Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sieht daher ein Verfahren zur Herstellung pastillierter Reinigungsmittelkomponenten, vor, bei dem man eine Schmelze aus

a) 30 bis 70 Gew.-% Hüllsubstanz(en) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 50°C,

b) 0 bis 65 Gew.-% Fettstoff(en),

20 c) 0 bis 50 Gew.-% weiteren Wirk- und/oder Hilfsstoffe sowie

d) 0,1 bis 70 Gew.-% an Copolymeren aus

i) ungesättigten Carbonsäuren

ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren

iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren

25 auf gekühlte Pastillierteller dosiert.

[0129] Das Pastillieren, das gelegentlich auch als Pelletieren bezeichnet wird, umfaßt die Dosierung der Schmelze aus den Inhaltsstoffen a) bis d) auf rotierende, geneigte Teller, die eine Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur der Schmelze aufweisen und vorzugsweise unter Raumtemperatur abgekühlt werden. Auch hier können Verfahrensvarianten durchgeführt werden, bei denen die Pastillierteller tiefgekühlt sind. Hierbei müssen allerdings Maßnahmen gegen das Aufkondensieren von Luftfeuchtigkeit getroffen werden.

30 [0130] Die Pastillierung liefert größere Partikel, die bei technisch üblichen Verfahren Größen zwischen 2 und 10 mm, vorzugsweise zwischen 3 und 6 mm aufweisen.

35 [0131] Als noch kostengünstigere Variante zur Herstellung partikelförmiger Reinigungsmittelkomponenten der genannten Zusammensetzung aus Schmelzen bietet sich der Einsatz von Kühlwalzen an. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung teilchenförmiger Reinigungsmittelkomponenten, bei dem man eine Schmelze aus

a) 30 bis 70 Gew.-% Hüllsubstanz(en) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 50°C,

40 b) 0 bis 65 Gew.-% Fettstoff(en),

c) 0 bis 50 Gew.-% weiteren Wirk- und/oder Hilfsstoffe sowie

e) 0,1 bis 70 Gew.-% an Copolymeren aus

i) ungesättigten Carbonsäuren

ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren

45 iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren

auf eine Kühlwalze aufrägt oder aufsprüht, die erstarrte Schmelze abschabt und falls erforderlich zerkleinert.

50 [0132] Der Einsatz von Kühlwalzen ermöglicht eine problemlose Einstellung des gewünschten Partikelgrößenbereichs, der bei diesem erfindungsgemäßen Verfahren auch unterhalb 1 mm, beispielsweise bei 200 bis 700 µm, liegen kann.

[0133] Die erfindungsgemäßen Klarspülerpartikel können dem Verbraucher direkt an die Hand gegeben werden, so daß er sie zusätzlich bedarfsgerecht dem Reinigungsmittel zudosiert. Aufgrund dieses zusätzlichen Dosierschritts würden aber außer der festen Anbietungsform und der Zugabe in das gleiche Dosierfach die Vorteile gegenüber flüssigen Klarspülmitteln minimiert. Bevorzugt ist es deshalb, die erfindungsgemäßen Klarspülerpartikel teilchenförmigen maschinellen Geschirrspülmitteln zuzumischen.

55 [0134] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein teilchenförmiges maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoffe sowie optional weitere Inhaltsstoffe aus den Gruppen der Tenside, Enzyme, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Korrosionsinhibitoren, Polymere, Farb- und Duftstoffe, das einen erfindungsgemäßen teilchenförmigen Klarspüler in Mengen von 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, enthält.

60 [0135] Die Inhaltsstoffe der maschinellen Geschirrspülmittel werden nachfolgend beschrieben. Zum Teil können diese auch als Aktivsubstanzen oder Trägermaterialien in den erfindungsgemäßen Klarspülerpartikeln enthalten sein.

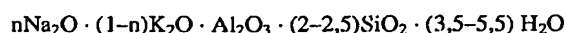
65 [0136] Die wichtigsten Inhaltsstoffe von maschinellen Geschirrspülmitteln sind Gerüststoffe. In den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen können dabei alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Gerüststoffe enthalten sein, insbesondere also Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und – wenn keine ökologischen Bedenken gegen ihren Einsatz bestehen – auch die Phosphate. Die nachstehend genannten Gerüststoffe sind allesamt als Trägermaterialien für die erfindungsgemäßen Klarspülerpartikel geeignet, wie bereits weiter oben ausgeführt wurde.



[0137] Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilikate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  bevorzugt.

[0138] Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1 : 2 bis 1 : 3,3, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 2,8 und insbesondere von 1 : 2 bis 1 : 2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwischene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE-A-44 00 024 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

[0139] Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S. p. A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX® vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10  $\mu\text{m}$  (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

[0140] Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

[0141] Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall-(insbesondere Natrium- und Kalium-)Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren  $(\text{HPO}_3)_n$  und Orthophosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$  neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

[0142] Natriumdihydrogenphosphat,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , existiert als Dihydrat (Dichte 1,91  $\text{gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte 2,04  $\text{gcm}^{-3}$ ). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), bei höherer Temperatur in Natriumtrimetaphosphat ( $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ ) und Maddrellsches Salz (siehe unten), übergehen.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP),  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , ist ein weißes Salz der Dichte 2,33  $\text{gcm}^{-3}$ , hat einen Schmelzpunkt 253° [Zersetzung unter Bildung von Kaliumpolyphosphat  $(\text{KPO}_3)_x$ ] und ist leicht löslich in Wasser.

[0143] Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte 2,066  $\text{gcm}^{-3}$ , Wasserverlust bei 95°), 7 Mol. (Dichte 1,68  $\text{gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt 48° unter Verlust von 5 $\text{H}_2\text{O}$ ) und 12 Mol. Wasser (Dichte 1,52  $\text{gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt 35° unter Verlust von 5 $\text{H}_2\text{O}$ ), wird bei 100° wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasiges Kaliumphosphat),  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

[0144] Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von 1,62  $\text{gcm}^{-3}$  und einen Schmelzpunkt von 73–76°C (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19–20%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) einen Schmelzpunkt von 100°C und in wasserfreier Form (entsprechend 39–40%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) eine Dichte von 2,536  $\text{gcm}^{-3}$  aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat),  $\text{K}_3\text{PO}_4$ , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte 2,56  $\text{gcm}^{-3}$ , hat einen Schmelzpunkt von 1340° und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z. B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt.

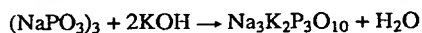
[0145] Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat),  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , existiert in wasserfreier Form (Dichte 2,534  $\text{gcm}^{-3}$ ,



Schmelzpunkt 988°, auch 880° angegeben) und als Decahydrat (Dichte 1,815–1,836 gcm<sup>-3</sup>, Schmelzpunkt 94° unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle. Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf > 200° oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischem Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat), K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte 2,33 gcm<sup>-3</sup> dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei 25° 10,4 beträgt.

[0146] Durch Kondensation des NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> bzw. des KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> entstehen höhermol. Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Maddrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet.

[0147] Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat, Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit 6H<sub>2</sub>O kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel NaO-[P(O)(ONa)-O]<sub>n</sub>-Na mit n = 3. In 100 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g, bei 60° ca. 20 g, bei 100° rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf 100° entstehen durch Hydrolyse etwa 8% Orthophosphat und 15% Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lsg. durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metallverbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat, K<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer 50 Gew.-%igen Lösung (> 23% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 25% K<sub>2</sub>O) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung. Weiter existieren auch Natriumkaliumtripolyphosphate, welche ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert:



[0148] Diese sind erfindungsgemäß genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus diesen beiden einsetzbar; auch Mischungen aus Natriumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat sind erfindungsgemäß einsetzbar.

[0149] Als organische Cobuilder können in den erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln insbesondere Polycarboxylate/Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

[0150] Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

[0151] Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und mildernden pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0152] Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

[0153] Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M<sub>w</sub> der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

[0154] Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

[0155] Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

[0156] Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

[0157] Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

[0158] Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

[0159] Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

[0160] Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, die neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

[0161] Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

[0162] Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

[0163] Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Ein an C6 des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

[0164] Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

[0165] Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

[0166] Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

[0167] Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkaliionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

[0168] Neben den Gerüststoffen sind insbesondere Stoffe aus den Gruppen der Tenside (siehe oben), der Bleichmittel, der Bleichaktivatoren, der Enzyme, der Polymere sowie der Farb- und Duftstoffe wichtige Inhaltsstoffe von Reinigungsmitteln. Wichtige Vertreter aus den genannten Substanzklassen werden nachstehend beschrieben.

[0169] Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser  $H_2O_2$  liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxyphosphat, Citratperhydrate sowie  $H_2O_2$  liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthaliminopersäure oder Diperdodecandisäure. Erfindungsgemäße Reinigungsmittel können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel enthalten. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z. B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringssubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- $\alpha$ -Naphthoesäure und Magnesiummonoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure,  $\epsilon$ -Phthalimidoperoxycapronsäure [Phthaliminoperoxylhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamidoperoxycapronsäure, N-nonylamidoperadipinsäure und N-nonylamidoperoxysuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxydicarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelainsäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercapronsäure) können eingesetzt werden.

[0170] Als Bleichmittel in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure,

Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydanthoin sind ebenfalls geeignet.

[0171] Auch die genannten Bleichmittel können zur Erzielung einer "Nachbleiche" im Klarspülgang ganz oder teilweise über die erfindungsgemäßen Klarspülerpartikel in die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel eingebracht werden.

[0172] Bleichaktivatoren, die die Wirkung der Bleichmittel unterstützen, wurden bereits weiter oben als möglicher Inhaltsstoff der Klarspülerpartikel erwähnt. Bekannte Bleichaktivatoren sind Verbindungen, die eine oder mehrere N- bzw. O-Acylgruppen enthalten, wie Substanzen aus der Klasse der Anhydride, der Ester, der Imide und der acylierten Imidazole oder Oxime. Beispiele sind Tetraacetylenylendiamin TAED, Tetraacetylmethylenendiamin TAMd und Tetraacetylenylendiamin TAHD, aber auch Pentaacetylglucose PAG, 1,5-Diacetyl-2,2-dioxohexahydro-1,3,5-triazin DADHT und Isatosäureanhydrid ISA.

[0173] Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbon-säuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylenylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetyl-glykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran, n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), und die aus den deutschen Patentanmeldungen DE 196 16 693 und DE 196 16 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglucose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam. Hydrophil substituierte Acylacetale und Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden.

[0174] Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Klarspülerpartikel eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

[0175] Bevorzugt werden Bleichaktivatoren aus der Gruppe der mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylenylendiamin (TAED), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), vorzugsweise in Mengen bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, besonders 2 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.-% bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt.

[0176] Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans, des Mangansulfats werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt. Aber in spezielle Fällen kann auch mehr Bleichaktivator eingesetzt werden.

[0177] Als Enzyme kommen in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen zur Entfernung von Anschmutzungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen bei. Zur Bleiche können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Coprinus cinereus* und *Humicola insolens* sowie aus deren gentechnisch modifizierten Varianten gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen, insbesondere jedoch Protease und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere alpha-Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulasen und Pektinasen.

[0178] Die Enzyme können an Trägerstoffe adsorbiert oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis etwa 4,5 Gew.-% betragen.

[0179] Farb- und Duftstoffe können den erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln zugesetzt werden, um den ästhetischen Eindruck der entstehenden Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Leistung ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z. B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z. B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbonylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z. B. die linearen Alkanale

mit 8–18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z. B. die Jonone,  $\alpha$ -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z. B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

[0180] Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können. Auch eine Inkorporation der Duftstoffe in die erfindungsgemäßen Klarspülerpartikel ist möglich und führt zu einem Duftedruck beim Öffnen der Maschine (siehe oben).

[0181] Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäß hergestellten Mittel zu verbessern, kann es (oder Teile davon) mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber den mit den Mitteln zu behandelnden Substraten wie Glas, Keramik oder Kunststoffgeschirr, um diese nicht anzufärben.

[0182] Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel können zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine Korrosionsinhibitoren enthalten, wobei besonders Silberschutzmittel im Bereich des maschinellen Geschirrspülens eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik. Allgemein können vor allem Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Man findet in Reinigerformulierungen darüber hinaus häufig aktiv-chlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden besonders Sauerstoff und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

[0183] Die erfindungsgemäßen Klarspülerpartikel sind von ihrer Zusammensetzung her so gestaltet, daß sie sich im Hauptspülgang (und auch in optionalen Vorspülgängen) nicht bzw. nur in untergeordnetem Maße auflösen. Hierdurch wird erreicht, daß die Aktivsubstanzen erst im Klarspülgang freigesetzt werden und hier ihre Wirkung entfalten. Neben dieser chemischen Konfektionierung ist je nach Typ der Geschirrspülmaschine eine physikalische Konfektionierung erforderlich, damit die Klarspülerpartikel beim Wasserwechsel in der Maschine nicht abgepumpt werden und damit dem Klarspülgang nicht mehr zur Verfügung stehen. Haushaltsübliche Geschirrspülmaschinen enthalten vor der Laugenpumpe, welche das Wasser bzw. die Reinigungslösung nach den einzelnen Reinigungsgängen aus der Maschine pumpt, einen Siebeinsatz, der ein Verstopfen der Pumpe durch Schmutzreste verhindern soll. Wird vom Verbraucher stark unreinigt Geschirr gespült, so muß dieser Siebeinsatz regelmäßig gereinigt werden, was aufgrund der leichten Zugänglichkeit und Herausnehmbarkeit problemlos möglich ist. Die erfindungsgemäßen Klarspülerpartikel sind nun hinsichtlich ihrer Größe und Form vorzugsweise so gestaltet, daß sie den Siebeinsatz der Geschirrspülmaschine auch nach dem Reinigungsgang, d. h. nach Belastung durch Bewegung in der Maschine und der Reinigungslösung, nicht passieren. Auf diese Weise wird sichergestellt, daß sich im Klarspülgang Klarspülerpartikel in der Geschirrspülmaschine befinden, welche unter der Einwirkung des wärmeren Wassers die Aktivsubstanz(en) freisetzen und den gewünschten Klarspüleffekt bringen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte teilchenförmige maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß der teilchenförmige Klarspüler Teilchengrößen zwischen 1 und 40 mm, vorzugsweise zwischen 1,5 und 30 mm und insbesondere zwischen 2 und 20 mm aufweist.

[0184] In den erfindungsgemäßen Geschirrspülmitteln können die Klarspülerpartikel mit den vorstehend genannten Größen aus der Matrix der anderen teilchenförmigen Inhaltsstoffe herausragen, die anderen Partikel können aber ebenfalls Größen aufweisen, die im genannten Bereich liegen, so daß insgesamt ein Reinigungsmittel formuliert wird, das aus großen Reinigungsmittel- und Klarspülerpartikeln besteht. Insbesondere, wenn die erfindungsgemäßen Klarspülerpartikel eingefärbt werden, beispielsweise also eine rote, blaue, grüne oder gelbe Farbe aufweisen, ist es für das Erscheinungsbild des Produkts, d. h. des gesamten Reinigungsmittels von Vorteil, wenn die Klarspülerpartikel sichtbar größer sind als die Matrix aus den Teilchen der übrigen Inhaltsstoffe des Reinigungsmittels. Hier sind erfindungsgemäße teilchenförmige maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die (ohne Berücksichtigung der Klarspülerpartikel) Teilchengrößen zwischen 100 und 3000  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise zwischen 300 und 2500  $\mu\text{m}$  und insbesondere zwischen 400 und 2000  $\mu\text{m}$  aufweisen.

[0185] Der optische Reiz solcher Zusammensetzungen kann außer der Einfärbung der Klarspülerpartikel auch durch kontrastierende Einfärbung der Pulvermatrix oder durch die Form der Klarspülerpartikel erhöht werden. Da bei der Herstellung der Klarspülerpartikel auf technisch unkomplizierte Verfahren zurückgegriffen werden kann, ist es problemlos möglich, diese in den unterschiedlichsten Formen anzubieten. Neben der Partikelform, die annähernd Kugelgestalt aufweist, sind beispielsweise zylindrische oder würfelförmige Partikel herstell- und einsetzbar. Auch andere geometrische Formen lassen sich realisieren. Spezielle Produktausgestaltungen können beispielsweise sternchenförmige Klarspülerpartikel enthalten. Auch Scheiben bzw. Formen, die als Grundfläche Pflanzen und Tierkörper, beispielsweise Baum,

Blume, Blüte, Schaf, Fisch usw. zeigen, sind problemlos herstellbar. Interessante optische Anreize lassen sich auf diese Weise auch dadurch schaffen, daß man die Klarspülerpartikel in Form eines stilisierten Glases herstellt, um den Klarspüleffekt auch im Produkt optisch zu unterstreichen. Der Phantasie sind hierbei keine Grenzen gesetzt.

[0186] Werden die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel als Pulvermischung formuliert, so kann – insbesondere bei stark unterschiedlichen Größen von Klarspülerpartikeln und Reinigungsmittel-Matrix – einerseits bei Rüttelbelastung des Pakets eine teilweise Entmischung eintreten, andererseits kann die Dosierung in zwei aufeinanderfolgenden Reinigungsgängen unterschiedlich sein, da der Verbraucher nicht immer zwingend gleich viel Reinigungsmittel und Klarspülerpartikel dosiert. Sollte gewünscht sein, technisch eine immer gleiche Menge pro Reinigungsgang einzusetzen, kann dies über die dem Fachmann geläufige Verpackung der erfindungsgemäßen Mittel in Beuteln aus wasserlöslicher Folie realisiert werden. Auch teilchenförmige maschinelle Geschirrspülmittel, bei denen eine Dosiereinheit in einen Beutel aus wasserlöslicher Folie eingeschweißt vorliegt, sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

[0187] Hierdurch hat der Verbraucher nur noch einen Beutel, der beispielsweise ein Reinigungsmittel-Pulver und mehrere optisch hervortretende Klarspülerpartikel enthält, in das Dosierfach seiner Geschirrspülmaschine einzulegen. Diese Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist daher eine optisch reizvolle Alternative zu herkömmlichen Reinigungsmitteltabletten.

[0188] Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel lassen sich in an sich bekannter Weise herstellen. Ein Verfahren zur Herstellung pulverförmiger maschineller Geschirrspülmittel mit Klarspüleffekt, bei dem ein an sich bekanntes pulverförmiges maschinelles Geschirrspülmittel mit erfindungsgemäßen Klarspülerpartikeln vermischt wird, ist daher ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

[0189] Die weiter oben beschriebene gewünschte Zurückhaltung der Klarspülerpartikel in der Maschine auch bei Wasserwechseln läßt sich außer der oben genannten Vergrößerung der Klarspülerpartikel auch durch eine Verkleinerung der Löcher im Siebeinsatz realisieren. Auf diese Weise kann man maschinelle Geschirrspülmittel formulieren, die eine einheitliche mittlere Teilchengröße aufweisen, welche kleiner als beispielsweise 4 bis 12 mm ist. Hierzu wird dem erfindungsgemäßen Produkt, bei dem auch die Klarspülerpartikel geringere Teilchengrößen aufweisen, ein Siebeinsatz beigegeben, der den in der Maschine befindlichen Einsatz ersetzt bzw. abdeckt. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Kit-of-parts, das ein erfindungsgemäßes pulverförmiges maschinelles Geschirrspülmittel und einen Siebeinsatz für Haushaltsgeschirrspülmaschinen umfaßt.

[0190] Wie bereits erwähnt, erlaubt die erfindungsgemäße Kombination von Mittel und Siebeinsatz die Formulierung von Mitteln, in denen auch die Klarspülerpartikel geringere Teilchengrößen aufweisen. Erfindungsgemäße kits-of-parts, bei denen die Partikelgrößen des maschinellen Geschirrspülmittels (unter Berücksichtigung der Klarspülerpartikel) im Bereich von 400 bis 2500 µm, vorzugsweise von 500 bis 1600 µm und insbesondere von 600 bis 1200 µm liegen, sind dabei bevorzugt.

[0191] Um Verstopfungen des beigelegten Siebeinsatzes durch Schmutzreste zu verhindern, sollte die Maschenweite bzw. Lochgröße nicht zu klein gewählt werden. Hier sind erfindungsgemäße kits-of-parts bevorzugt, bei denen die Maschenweite bzw. Lochgröße des Siebeinsatzes 1 bis 4 mm beträgt und die Klarspülerpartikel größer sind als diese Maschenweite bzw. Lochgröße des Siebeinsatzes.

[0192] Das erfindungsgemäße Kit-of-parts ist nicht auf die bestimmte Form des Siebeinsatzes beschränkt, bei dem dieser den in der Maschine befindlichen Einsatz ersetzt bzw. abdeckt. Es ist erfindungsgemäß auch möglich und bevorzugt, dem Kit-of-parts einen Siebeinsatz beizulegen, der die Form eines Körbchens aufweist, das in bekannter Weise in die Geschirrspülmaschine – beispielsweise an den Besteckkorb – eingehängt werden kann. Auf diese Weise ersetzt ein solchermaßen ausgestalteter Siebeinsatz die Dosierkammer, d. h. der Verbraucher dosiert das erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel direkt in diesen Siebeinsatz, der im Reinigungs- und Klarspülgang in der vorstehend beschriebenen Weise wirkt.

[0193] Die erfindungsgemäßen Vorteile können auch bei der Angebotsform des kompakten Formkörpers genutzt werden. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Reinigungsmittelformkörper für das maschinelle Geschirrspülen, enthaltend Gerüststoffe sowie optional weitere Inhaltsstoffe von Reinigungsmitteln, der ein oder mehrere Copolymer(e) in Mengen von 0,5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2,5 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht, enthält, das/die Struktureinheiten der Formeln III und/oder IV, und/oder V, und/oder VI und/oder VII und/oder VIII enthalten.

[0194] Auch hier kann bezüglich bevorzugter Ausführungsformen auf die vorstehenden Angaben verwiesen werden. Wie bereits erwähnt, ist das Einbringen der erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymere in den Klarspülgang besonders bevorzugt, so daß bevorzugte Reinigungsmittelformkörper dadurch gekennzeichnet sind, daß sie die Copolymere in löseverzögerter Form enthalten.

[0195] Besonders bevorzugt ist hierbei nicht nur eine Löseverzögerung, sondern eine kontrollierte Freisetzung, die nicht auf langsamerer Löslichkeit, sondern auf durch äußere Umstände gesteuerter Freisetzung beruht. Die vorstehend beschriebenen Klarspülerpartikel können auch als Formkörperphase formuliert werden und bieten auch in Formkörpern die Möglichkeit der temperaturkontrollierten Freisetzung der erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymere.

[0196] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher mehrphasige Reinigungsmittelformkörper für das maschinelle Geschirrspülen, enthaltend Gerüststoffe sowie optional weitere Reinigungsmittel-Inhaltsstoffe, wobei mindestens eine Phase aus

- a) 0 bis 65 Gew.-% eines oder mehrerer Trägermaterialien,
- b) 30 bis 70 Gew.-% Hüllsubstanz(en) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 50°C,
- c) 0 bis 65 Gew.-% Fettstoff(e),
- d) 0 bis 50 Gew.-% weiterer Wirk- und/oder Hilfsstoffe sowie
- e) 0,1 bis 70 Gew.-% an Copolymeren aus
  - i) ungesättigten Carbonsäuren
  - ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren



iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren

besteht.

[0197] Völlig analog zu den vorstehenden Ausführungen zu den teilchenförmigen Klarspülern sind dieselben Ausführungsformen (Menge, Art und Konfektionierung der Inhaltsstoffe usw.) auch bei den erfindungsgemäßen Formkörpern bevorzugt.

[0198] Die einzelnen Phasen des Formkörpers können im Rahmen der vorliegenden Erfindung unterschiedliche Raumformen aufweisen. Die einfachste Realisierungsmöglichkeit liegt dabei in zwei- oder mehrschichtigen Tabletten, wobei jede Schicht des Formkörpers eine Phase darstellt. Es ist aber erfindungsgemäß auch möglich, mehrphasige Formkörper herzustellen, in denen einzelne Phasen die Form von Einlagerungen in (eine) andere Phase(n) aufweisen. Neben sogenannten "Ring-Kern-Tabletten" sind dabei beispielsweise Manteltabletten oder Kombinationen der genannten Ausführungsformen möglich. Beispiele für mehrphasige Formkörper finden sich in den Abbildungen der EP-A-0 055 100 (Jeyes), die Toilettenreinigungsblöcke beschreibt. Die technisch derzeit verbreitetste Raumform mehrphasiger Formkörper ist die Zwei- oder Mehrschichttablette. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es daher bevorzugt, daß die Phasen des Formkörpers die Form von Schichten aufweisen und der Formkörper 2-, 3- oder 4-phasig ist.

[0199] Die erfindungsgemäßen Formkörper können jedwede geometrische Form annehmen, wobei insbesondere konkave, konvexe, bikonkave, bikonvexe, kubische, tetragonale, orthorhombische, zylindrische, sphärische, zylindersegmentartige, scheibenförmige, tetrahedrale, dodecahedrale, octahedrale, konische, pyramidale, ellipsoide, fünf-, sieben- und achteckig-prismatische sowie rhombohedrische Formen bevorzugt sind. Auch völlig irreguläre Grundflächen wie Pfeil- oder Tierformen, Bäume, Wolken usw. können realisiert werden. Weisen die erfindungsgemäßen Formkörper Ecken und Kanten auf, so sind diese vorzugsweise abgerundet. Als zusätzliche optische Differenzierung ist eine Ausführungsform mit abgerundeten Ecken und abgeschrägten ("angefasteten") Kanten bevorzugt.

[0200] Anstelle des Schichtaufbaus lassen sich auch Formkörper herstellen, die die erfindungsgemäße Reinigungsmittelkomponente in Form anderer Phasen beinhalten. Hier hat es sich bewährt, Basisformkörper herzustellen, welche eine oder mehrere Kavität(en) aufweisen und die Schmelze aus den Inhaltsstoffen a) bis d) der erfindungsgemäßen Reinigungsmittelkomponente in die Kavität einzufüllen und dort erstarren zu lassen. Durch dieses Herstellungsverfahren ergeben sich bevorzugte mehrphasige Reinigungsmittelformkörper, die aus einem Basisformkörper, welcher eine Kavität aufweist, und einem mindestens teilweise in der Kavität enthaltenen Teil bestehen.

[0201] Die Kavität im verpreßten Teil solcher erfindungsgemäßen Formkörper kann dabei jedwede Form aufweisen. Sie kann den Formkörper durchteilen, d. h. eine Öffnung an verschiedenen Seiten, beispielsweise an Ober- und Unterseite des Formkörpers aufweisen, sie kann aber auch eine nicht durch den gesamten Formkörper gehende Kavität sein, deren Öffnung nur an einer Formkörperseite sichtbar ist. Auch die Form der Kavität kann in weiten Grenzen frei gewählt werden. Aus Gründen der Verfahrensökonomie haben sich durchgehende Löcher, deren Öffnungen an einander gegenüberliegenden Flächen der Formkörper liegen, und Mulden mit einer Öffnung an einer Formkörperseite bewährt. In bevorzugten Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern weist die Kavität die Form eines durchgehenden Loches auf, dessen Öffnungen sich an zwei gegenüberliegenden Formkörperflächen befinden. Die Form eines solchen durchgehenden Lochs kann frei gewählt werden, wobei Formkörper bevorzugt sind, in denen das durchgehende Loch kreisrunde, ellipsoförmige, dreieckige, rechteckige, quadratische, fünfeckige, sechseckige, siebeneckige oder achteckige Horizontalschnitte aufweist. Auch völlig irreguläre Lochformen wie Pfeil- oder Tierformen, Bäume, Wolken usw. können realisiert werden. Wie auch bei den Formkörpern sind im Falle von eckigen Löchern solche mit abgerundeten Ecken und Kanten oder mit abgerundeten Ecken und angefasten Kanten bevorzugt.

[0202] Die vorstehend genannten geometrischen Realisierungsformen lassen sich beliebig miteinander kombinieren. So können Formkörper mit rechteckiger oder quadratischer Grundfläche und kreisrunden Löchern ebenso hergestellt werden wie runde Formkörper mit achteckigen Löchern, wobei der Vielfalt der Kombinationsmöglichkeiten keine Grenzen gesetzt sind. Aus Gründen der Verfahrensökonomie und des ästhetischen Verbraucherempfindens sind Formkörper mit Loch besonders bevorzugt, bei denen die Formkörpergrundfläche und der Lochquerschnitt die gleiche geometrische Form haben, beispielsweise Formkörper mit quadratischer Grundfläche und zentral eingearbeitetem quadratischem Loch. Besonders bevorzugt sind hierbei Ringformkörper, d. h. kreisrunde Formkörper mit kreisrundem Loch.

[0203] Wenn das o. g. Prinzip des an zwei gegenüberliegenden Formkörperseiten offenen Lochs auf eine Öffnung reduziert wird, gelangt man zu Muldenformkörpern. Erfindungsgemäße Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, bei denen die Kavität die Form einer Mulde aufweist, sind ebenfalls bevorzugt. Wie bei den "Lochformkörpern" können die erfindungsgemäßen Formkörper auch bei dieser Ausführungsform jedwede geometrische Form annehmen, wobei insbesondere konkave, konvexe, bikonkave, bikonvexe, kubische, tetragonale, orthorhombische, zylindrische, sphärische, zylindersegmentartige, scheibenförmige, tetrahedrale, dodecahedrale, octahedrale, konische, pyramidale, ellipsoide, fünf-, sieben- und achteckig-prismatische sowie rhombohedrische Formen bevorzugt sind. Auch völlig irreguläre Grundflächen wie Pfeil- oder Tierformen, Bäume, Wolken usw. können realisiert werden. Weist der Formkörper Ecken und Kanten auf, so sind diese vorzugsweise abgerundet. Als zusätzliche optische Differenzierung ist eine Ausführungsform mit abgerundeten Ecken und abgeschrägten ("angefasteten") Kanten bevorzugt.

[0204] Auch die Form der Mulde kann frei gewählt werden, wobei Formkörper bevorzugt sind, in denen mindestens eine Mulde eine konkave, konvexe, kubische, tetragonale, orthorhombische, zylindrische, sphärische, zylindersegmentartige, scheibenförmige, tetrahedrale, dodecahedrale, octahedrale, konische, pyramidale, ellipsoide, fünf-, sieben- und achteckig-prismatische sowie rhombohedrische Form annehmen kann: Auch völlig irreguläre Muldenformen wie Pfeil- oder Tierformen, Bäume, Wolken usw. können realisiert werden. Wie auch bei den Formkörpern sind Mulden mit abgerundeten Ecken und Kanten oder mit abgerundeten Ecken und angefasten Kanten bevorzugt.

[0205] Im vorstehend geschilderten Fall besteht der mindestens anteilsweise in der Kavität enthaltene Teil allein aus den Inhaltsstoffen a) bis d) der Reinigungsmittelkomponenten. Es ist aber auch möglich, trägermaterialbasierte Reinigungsmittelkomponenten in die Kavität(en) einzubringen. Aus Gründen der Verfahrensökonomie sind allerdings mehrphasige Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen der in der Kavität enthaltene Teil aus

- a) 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 7,5 und insbesondere 0 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer Trägermaterialien,
- b) 30 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 35 bis 65 Gew.-% und insbesondere 40 bis 60 Gew.-% Hüllsubstanz(en) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 50°C,
- 5 c) 0 bis 65 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% und insbesondere 20 bis 50 Gew.-% Fettstoff(e),
- d) 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 45 Gew.-% und insbesondere 10 bis 40 Gew.-% weiterer Wirk- und/oder Hilfsstoffe sowie
- e) 0,1 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-% und insbesondere 5 bis 40 Gew.-% Copolymer(e) aus
  - i) ungesättigten Carbonsäuren
  - 10 ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren
  - iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren

besteht.

[0206] Die Größe der Mulde oder des durchgehenden Loches im Vergleich zum gesamten Formkörper richtet sich nach dem gewünschten Verwendungszweck der Formkörper. Je nachdem, mit wieviel weiterer Aktivsubstanz das verbleibende Hohlvolumen befüllt werden soll und ob eine geringere oder größere Menge an Reinigungsmittelkomponente enthalten sein soll, kann die Größe der Kavität variieren. Unabhängig vom Verwendungszweck sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen das Volumenverhältnis von verpreßtem Teil ("Basisformkörper") zur Reinigungsmittelkomponente 2 : 1 bis 100 : 1, vorzugsweise 3 : 1 bis 80 : 1, besonders bevorzugt 4 : 1 bis 50 : 1 und insbesondere 5 : 1 bis 30 : 1, beträgt.

[0207] Neben dem genannten Volumenverhältnis kann auch ein Massenverhältnis der beiden Teile angegeben werden, wobei die beiden Werte über die Dichten des Basisformkörpers bzw. der Reinigungsmittelkomponente miteinander korrelieren. Unabhängig von der Dichte der einzelnen Teile sind erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen das Gewichtsverhältnis von Basisformkörper zu Reinigungsmittelkomponente 1 : 1 bis 100 : 1, vorzugsweise 2 : 1 bis 80 : 1, besonders bevorzugt 3 : 1 bis 50 : 1 und insbesondere 4 : 1 bis 30 : 1 beträgt.

[0208] Analoge Angaben lassen sich auch für die Oberflächen machen, die jeweils vom Basisformkörper bzw. von der Reinigungsmittelkomponente sichtbar sind. Hier sind Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen die nach außen sichtbare Oberfläche der Reinigungsmittelkomponente 1 bis 25%, vorzugsweise 2 bis 20%, besonders bevorzugt 3 bis 15% und insbesondere 4 bis 10% der Gesamtoberfläche des Formkörpers ausmacht.

[0209] Die Reinigungsmittelkomponente und der Basisformkörper sind vorzugsweise optisch unterscheidbar eingefärbt. Neben der optischen Differenzierung können anwendungstechnische Vorteile durch unterschiedliche Löslichkeiten der verschiedenen Formkörperbereiche erzielt werden. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, bei denen sich die Reinigungsmittelkomponente schneller löst als der Basisformkörper, sind erfindungsgemäß bevorzugt. Durch Inkorporation bestimmter Bestandteile kann einerseits die Löslichkeit der Reinigungsmittelkomponente gezielt beschleunigt werden, andererseits kann die Freisetzung bestimmter Inhaltsstoffe aus der Reinigungsmittelkomponente zu Vorteilen im Wasch- bzw. Reinigungsprozeß führen.

[0210] Selbstverständlich sind auch erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen sich die Reinigungsmittelkomponente später im Spülprogramm löst als der Basisformkörper. Leistungsvorteile aus dieser verzögerten Freisetzung lassen sich beispielsweise dadurch erreichen, daß mit Hilfe einer langsamer löslichen Reinigungsmittelkomponente Aktivsubstanz(en) erst in späteren Spülgängen freigesetzt werden. So kann beispielsweise beim maschinellen Geschirrspülen durch langsamer lösliche Reinigungsmittelkomponenten erreicht werden, daß im Klarspülgang weitere Aktivsubstanz(en) zur Verfügung steht/stehten. Durch zusätzliche Stoffe wie nichtionische Tenside, Acidifizierungsmittel, soil-release-Polymere usw. lassen sich so die Klarspülergebnisse verbessern. Auch eine Inkorporation von Parfüm ist problemlos möglich; durch dessen verzögerte Freisetzung kann bei Geschirrspülmaschinen der oft auftretende "Laugengeruch" beim Öffnen der Maschine beseitigt werden. Die Inhaltsstoffe Acidifizierungsmittel, soil-release-Polymere usw. sind auf die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelkomponenten bezogen dann Inhaltsstoffe d).

[0211] Der Basisformkörper besitzt in bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ein hohes spezifisches Gewicht. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die dadurch gekennzeichnet sind, daß der Basisformkörper eine Dichte oberhalb von  $1000 \text{ kgdm}^{-3}$ , vorzugsweise oberhalb von  $1025 \text{ kgdm}^{-3}$  besonders bevorzugt oberhalb von  $1050 \text{ kgdm}^{-3}$  und insbesondere oberhalb von  $1100 \text{ kgdm}^{-3}$  aufweist, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

[0212] Um den Zerfall hochverdichteter Formkörper zu erleichtern, ist es möglich, Desintegrationshilfsmittel, sogenannte Tablettensprengmittel, in diese einzuarbeiten, um die Zerfallszeiten zu verkürzen. Unter Tablettensprengmitteln bzw. Zerfallsbeschleunigern werden gemäß Römpf (9. Auflage, Bd. 6, S. 4440) und Voigt "Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie" (6. Auflage, 1987, S. 182-184) Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder Magensaft und für die Freisetzung der Pharmaka in resorbierbarer Form sorgen.

[0213] Diese Stoffe, die auch aufgrund ihrer Wirkung als "Spreng"mittel bezeichnet werden, vergrößern bei Wasserzutritt ihr Volumen, wobei einerseits das Eigenvolumen vergrößert (Quellung), andererseits auch über die Freisetzung von Gasen ein Druck erzeugt werden kann, der die Tablette in kleinere Partikel zerfallen läßt. Altbekannte Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise Carbonat/Citronensäure-Systeme, wobei auch andere organische Säuren eingesetzt werden können. Quellende Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise synthetische Polymere wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder natürliche Polymere bzw. modifizierte Naturstoffe wie Cellulose und Stärke und ihre Derivate, Alginat oder Casein-Derivate.

[0214] Bevorzugte Reinigungsmittelformkörper enthalten 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% eines oder mehrerer Desintegrationshilfsmittel, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht. Enthält nur der Basisformkörper Desintegrationshilfsmittel, so beziehen sich die genannten Angaben nur auf das Gewicht des Basisformkörpers. Bei der Inkorporation von Desintegrationshilfsmitteln in die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelkomponenten zählen jene als Inhaltsstoff d).

[0215] Als bevorzugte Desintegrationsmittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Desintegrationsmittel auf



Cellulosebasis eingesetzt, so daß bevorzugte Reinigungsmittelformkörper ein solches Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% enthalten. Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung  $(C_6H_{10}O_5)_n$  auf und stellt formal betrachtet ein  $\beta$ -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen. Die genannten Cellulosederivate werden vorzugsweise nicht allein als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, sondern in Mischung mit Cellulose verwendet. Der Gehalt dieser Mischungen an Cellulosederivaten beträgt vorzugsweise unterhalb 50 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 20 Gew.-%, bezogen auf das Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis. Besonders bevorzugt wird als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis reine Cellulose eingesetzt, die frei von Cellulosederivaten ist.

[0216] Die als Desintegrationshilfsmittel eingesetzte Cellulose wird vorzugsweise nicht in feinteiliger Form eingesetzt, sondern vor dem Zumischen zu den zu verpressenden Vormischungen in eine gröbere Form überführt, beispielsweise granuliert oder kompaktiert. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die Sprengmittel in granularer oder gegebenenfalls coganulierter Form enthalten, werden in den deutschen Patentanmeldungen DE 197 09 991 (Stefan Herzog) und DE 197 10 254 (Henkel) sowie der internationalen Patentanmeldung WO 98/40463 (Henkel) beschrieben. Diesen Schriften sind auch nähere Angaben zur Herstellung granulierter, kompakterter oder coganulierter Cellulosesprengmittel zu entnehmen. Die Teilchengrößen solcher Desintegrationsmittel liegen zumeist oberhalb 200  $\mu$ m, vorzugsweise zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 300 und 1600  $\mu$ m und insbesondere zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 400 und 1200  $\mu$ m. Die vorstehend genannten und in den zitierten Schriften näher beschriebenen größeren Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt als Desintegrationshilfsmittel einzusetzen und im Handel beispielsweise unter der Bezeichnung Arbocel® TF-30-HG von der Firma Rettenmaier erhältlich.

[0217] Als weiteres Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis oder als Bestandteil dieser Komponente kann mikrokristalline Cellulose verwendet werden. Diese mikrokristalline Cellulose wird durch partielle Hydrolyse von Cellulosen unter solchen Bedingungen erhalten, die nur die amorphen Bereiche (ca. 30% der Gesamt-Cellulosemasse) der Cellulosen angreifen und vollständig auflösen, die kristallinen Bereiche (ca. 70%) aber unbeschadet lassen. Eine nachfolgende Desaggregation der durch die Hydrolyse entstehenden mikrofeinen Cellulosen liefert die mikrokristallinen Cellulosen, die Primärteilchengrößen von ca. 5  $\mu$ m aufweisen und beispielsweise zu Granulaten mit einer mittleren Teilchengröße von 200  $\mu$ m kompaktierbar sind.

[0218] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Reinigungsmittelformkörper enthalten zusätzlich ein Desintegrationshilfsmittel, vorzugsweise ein Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis, vorzugsweise in granularer, coganulierter oder kompakterter Form, in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere von 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht.

[0219] Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelformkörper können darüber hinaus sowohl im Basisformkörper als auch in der Reinigungsmittelkomponente ein gasentwickelndes Brausesystem enthalten. Das gasentwickelnde Brausesystem kann aus einer einzigen Substanz bestehen, die bei Kontakt mit Wasser ein Gas freisetzt. Unter diesen Verbindungen ist insbesondere das Magnesiumperoxid zu nennen, das bei Kontakt mit Wasser Sauerstoff freisetzt. Üblicherweise besteht das gasfreisetzende Sprudelsystem jedoch seinerseits aus mindestens zwei Bestandteilen, die miteinander unter Gasbildung reagieren. Während hier eine Vielzahl von Systemen denk- und ausführbar ist, die beispielsweise Stickstoff, Sauerstoff oder Wasserstoff freisetzen, wird sich das in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern eingesetzte Sprudelsystem sowohl anhand ökonomischer als auch anhand ökologischer Gesichtspunkte auswählen lassen. Bevorzugte Brausesysteme bestehen aus Alkalimetallcarbonat und/oder -hydrogencarbonat sowie einem Acidifizierungsmittel, das geeignet ist, aus den Alkalimetallsalzen in wäßrige Lösung Kohlendioxid freizusetzen.

[0220] Bei den Alkalimetallcarbonaten bzw. -hydrogencarbonaten sind die Natrium- und Kaliumsalze aus Kostengründen gegenüber den anderen Salzen deutlich bevorzugt. Selbstverständlich müssen nicht die betreffenden reinen Alkalimetallcarbonate bzw. -hydrogencarbonate eingesetzt werden; vielmehr können Gemische unterschiedlicher Carbonate und Hydrogencarbonate aus waschtechnischem Interesse bevorzugt sein.

[0221] In bevorzugten Reinigungsmittelformkörpern werden als Brausesystem 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% eines Alkalimetallcarbonats oder -hydrogencarbonats sowie 1 bis 15, vorzugsweise 2 bis 12 und insbesondere 3 bis 10 Gew.-% eines Acidifizierungsmittels, jeweils bezogen auf den gesamten Formkörper, eingesetzt.

[0222] Als Acidifizierungsmittel, die aus den Alkalisalzen in wäßriger Lösung Kohlendioxid freisetzen, sind beispielsweise Borsäure sowie Alkalimetallhydrogensulfate, Alkalimetalldihydrogenphosphate und andere anorganische Salze einsetzbar. Bevorzugt werden allerdings organische Acidifizierungsmittel verwendet, wobei die Citronensäure ein besonders bevorzugtes Acidifizierungsmittel ist. Einsetzbar sind aber auch insbesondere die anderen festen Mono-, Oligo- und Polycarbonsäuren. Aus dieser Gruppe wiederum bevorzugt sind Weinsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure sowie Polyacrylsäure. Organische Sulfonsäuren wie Amidosulfonsäure sind ebenfalls einsetzbar. Kommerziell erhältlich und als Acidifizierungsmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls bevorzugt einsetzbar ist Sokalan® DCS (Warenzeichen der BASF), ein Gemisch aus Bernsteinsäure (max. 31 Gew.-%), Glutarsäure (max. 50 Gew.-%) und Adipinsäure (max. 33 Gew.-%).

[0223] Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Reinigungsmittelformkörper, bei denen als Acidifizierungsmittel im Brausesystem ein Stoff aus der Gruppe der organischen Di-, Tri- und Oligocarbonsäuren bzw. Gemische aus diesen eingesetzt werden.

[0224] Die erfindungsgemäßen teilchenförmigen Reinigungsmittel und/oder Wasch- und Reinigungsmittelformkörper können – wie auch die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelkomponenten an sich – nach der Herstellung verpackt werden, wobei sich der Einsatz bestimmter Verpackungssysteme besonders bewährt hat. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist eine Kombination aus (einem) erfindungsgemäßen teilchenförmigen Reinigungsmittel(n) und/oder (einem) erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper(n) und einem das Reinigungsmittel und/oder den oder die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthaltenden Verpackungssystem, wobei das Verpackungssystem eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von 0,1 g/m<sup>2</sup>/Tag bis weniger als 20 g/m<sup>2</sup>/Tag aufweist, wenn das Verpackungssystem bei 23°C und einer relativen Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85% gelagert wird.

[0225] Das Verpackungssystem der Kombination aus Reinigungsmittelkomponente und/oder Reinigungsmittel und/oder Wasch- und Reinigungsmittelformkörper(n) und Verpackungssystem weist erfindungsgemäß eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von 0,1 g/m<sup>2</sup>/Tag bis weniger als 20 g/m<sup>2</sup>/Tag auf, wenn das Verpackungssystem bei 23°C und einer relativen Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85% gelagert wird. Die genannten Temperatur- und Feuchtigkeitsbedingungen sind die Prüfbedingungen, die in der DIN-Norm 53122 genannt werden, wobei laut DIN 53122 minimale Abweichungen zulässig sind (23 ± 1°C, 85 ± 2% rel. Feuchte). Die Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate eines gegebenen Verpackungssystems bzw. Materials läßt sich nach weiteren Standardmethoden bestimmen und ist beispielsweise auch im ASTM-Standard E-96-53T ("Test for measuring Water Vapor transmission of Materials in Sheet form") und im TAPPI Standard T464 m-45 ("Water Vapor Permeability of Sheet Materials at high temperature and Humidity") beschrieben. Das Meßprinzip gängiger Verfahren beruht dabei auf der Wasseraufnahme von wasserfreiem Calciumchlorid, welches in einem Behälter in der entsprechenden Atmosphäre gelagert wird, wobei der Behälter an der Oberseite mit dem zu testenden Material verschlossen ist. Aus der Oberfläche des Behälters, die mit dem zu testenden Material verschlossen ist (Permeationsfläche), der Gewichtszunahme des Calciumchlorids und der Expositionszeit läßt sich die Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate nach

$$FDDR = \frac{24 \cdot 10000}{A} \cdot \frac{x}{y} \left[ \text{g} / \text{m}^2 / 24\text{h} \right]$$

berechnen, wobei A die Fläche des zu testenden Materials in cm<sup>2</sup>, x die Gewichtszunahme des Calciumchlorids in g und y die Expositionszeit in h bedeutet.

[0226] Die relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit, oft als "relative Luftfeuchtigkeit" bezeichnet, beträgt bei der Messung der Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate im Rahmen der vorliegenden Erfindung 85% bei 23°C. Die Aufnahmefähigkeit von Luft für Wasserdampf steigt mit der Temperatur bis zu einem jeweiligen Höchstgehalt, dem sogenannten Sättigungsgehalt, an und wird in g/m<sup>3</sup> angegeben. So ist beispielsweise 1 m<sup>3</sup> Luft von 17° mit 14,4 g Wasserdampf gesättigt, bei einer Temperatur von 11° liegt eine Sättigung schon mit 10 g Wasserdampf vor. Die relative Luftfeuchtigkeit ist das in Prozent ausgedrückte Verhältnis des tatsächlich vorhandenen Wasserdampf-Gehalts zu dem der herrschenden Temperatur entsprechenden Sättigungs-Gehalt. Enthält beispielsweise Luft von 17° 12 g/m<sup>3</sup> Wasserdampf, dann ist die relative Luftfeuchtigkeit = (12/14,4) · 100 = 83%. Kühlt man diese Luft ab, dann wird die Sättigung (100% r. L.) beim sogenannten Taupunkt (im Beispiel: 14°) erreicht, d. h., bei weiterem Abkühlen bildet sich ein Niederschlag in Form von Nebel (Tau). Zur quantitativen Bestimmung der Feuchtigkeit benutzt man Hygrometer und Psychrometer.

[0227] Die relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85% bei 23°C läßt sich beispielsweise in Laborkammern mit Feuchtigkeitskontrolle je nach Gerätetyp auf +/- 2% r. L. genau einstellen. Auch über gesättigten Lösungen bestimmter Salze bilden sich in geschlossenen Systemen bei gegebener Temperatur konstante und wohldefinierte relative Luftfeuchtigkeiten aus, die auf dem Phasen-Gleichgewicht zwischen Partialdruck des Wassers, gesättigter Lösung und Bodenkörper beruhen.

[0228] Die erfindungsgemäßen Kombinationen können selbstverständlich ihrerseits in Sekundärverpackungen, beispielsweise Kartonagen oder Trays, verpackt werden, wobei an die Sekundärverpackung keine weiteren Anforderungen gestellt werden müssen. Die Sekundärverpackung ist demnach möglich, aber nicht notwendig.

[0229] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Verpackungssysteme weisen eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von 0,5 g/m<sup>2</sup>/Tag bis weniger als 15 g/m<sup>2</sup>/Tag auf.

[0230] Das Verpackungssystem der erfindungsgemäßen Kombination umschließt je nach Ausführungsform der Erfindung eine bestimmte Menge an erfindungsgemäßer Reinigungsmittelkomponente, eine bestimmte Menge einer teilchenförmigen Reinigungsmittelzusammensetzung oder einen oder mehrere Wasch- und Reinigungsmittelformkörper. Es ist dabei erfindungsgemäß bevorzugt, entweder einen Formkörper derart zu gestalten, daß er eine Anwendungseinheit des Wasch- und Reinigungsmittels umfaßt, und diesen Formkörper einzeln zu verpacken, oder die Zahl an Formkörpern in eine Verpackungseinheit einzupacken, die in Summe eine Anwendungseinheit umfaßt. Bei einer Solldosierung von 80 g Wasch- und Reinigungsmittel ist es also erfindungsgemäß möglich, einen 80 g schweren Wasch- und Reinigungsmittelformkörper herzustellen und einzeln zu verpacken, es ist erfindungsgemäß aber auch möglich, zwei je 40 g schwere Wasch- und Reinigungsmittelformkörper in eine Verpackung einzupacken, um zu einer erfindungsgemäßen Kombination zu gelangen. Dieses Prinzip läßt sich selbstverständlich erweitern, so daß erfindungsgemäß Kombinationen auch drei, vier, fünf oder noch mehr Wasch- und Reinigungsmittelformkörper in einer Verpackungseinheit enthalten können. Selbstverständlich können zwei oder mehr Formkörper in einer Verpackung unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen. Auf diese Weise ist es möglich, bestimmte Komponenten räumlich voneinander zu trennen, um beispielsweise Stabilitätsprobleme zu vermeiden.

[0231] Das Verpackungssystem der erfindungsgemäßen Kombination kann aus den unterschiedlichsten Materialien bestehen und beliebige äußere Formen annehmen. Aus ökonomischen Gründen und aus Gründen der leichteren Verarbeitbarkeit sind allerdings Verpackungssysteme bevorzugt, bei denen das Verpackungsmaterial ein geringes Gewicht hat, leicht zu verarbeiten und kostengünstig ist. In erfindungsgemäß bevorzugten Kombinationen besteht das Verpackungssystem aus einem Sack oder Beutel aus einschichtigem oder laminiertem Papier und/oder Kunststoffolie.

[0232] Dabei können die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper unsortiert, d. h. als lose Schüttung, in einen Beutel

aus den genannten Materialien gefüllt werden. Es ist aber aus ästhetischen Gründen und zur Sortierung der Kombinationen in Sekundärverpackungen bevorzugt, die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper einzeln oder zu mehreren sortiert in Säcke oder Beutel zu füllen. Für einzelne Anwendungseinheiten der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die sich in einem Sack oder Beutel befinden, hat sich in der Technik der Begriff "flow pack" eingebürgert. Solche "flow packs" können dann – wiederum vorzugsweise sortiert – optional in Umverpackungen verpackt werden, was die kompakte Angebotsform des Formkörpers unterstreicht.

[0233] Die bevorzugt als Verpackungssystem einzusetzenden Säcke bzw. Beutel aus einschichtigem oder laminiertem Papier bzw. Kunststoffolie können auf die unterschiedlichste Art und Weise gestaltet werden, beispielsweise als aufgeblähte Beutel ohne Mittelnahse oder als Beutel mit Mittelnahse, welche durch Hitze (Heißverschmelzen), Klebstoffe oder Klebebänder verschlossen werden. Einschichtige Beutel- bzw. Sackmaterialien sind die bekannten Papiere, die gegebenenfalls imprägniert sein können, sowie Kunststoffolien, welche gegebenenfalls coextrudiert sein können. Kunststoffolien, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Verpackungssystem eingesetzt werden können, sind beispielsweise in Hans Domininghaus "Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften", 3. Auflage, VDI Verlag, Düsseldorf 1988, Seite 193, angegeben. Die dort gezeigte Abb. 111 gibt gleichzeitig Anhaltspunkte zur Wasserdampfdurchlässigkeit der genannten Materialien.

[0234] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugte Kombinationen enthalten als Verpackungssystem einen Sack oder Beutel aus einschichtiger oder laminierter Kunststoffolie mit einer Dicke von 10 bis 200 µm, vorzugsweise von 20 bis 100 µm und insbesondere von 25 bis 50 µm.

[0235] Obwohl es möglich ist, neben den genannten Folien bzw. Papieren auch wachsbeschichtete Papiere in Form von Kartonagen als Verpackungssystem für die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper einzusetzen, ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, wenn das Verpackungssystem keine Kartons aus wachsbeschichtetem Papier umfaßt. Der Begriff "Verpackungssystem" kennzeichnet dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung immer die Primärverpackung der Reinigungsmittelkomponente, Reinigungsmittelzusammensetzung oder Formkörper, d. h. die Verpackung, die an ihrer Innenseite direkt mit der Reinigungsmittelkomponente, Reinigungsmittelzusammensetzung oder Formkörperoberfläche in Kontakt ist. An eine optionale Sekundärverpackung werden keinerlei Anforderungen gestellt, so daß hier alle üblichen Materialien und Systeme eingesetzt werden können.

[0236] Wie bereits weiter oben erwähnt, enthalten die Reinigungsmittelkomponenten, Reinigungsmittelzusammensetzungen oder Wasch- und Reinigungsmittelformkörper der erfindungsgemäßen Kombination je nach ihrem Verwendungszweck weitere Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln in variierenden Mengen. Unabhängig vom Verwendungszweck der Mittel bzw. Formkörper ist es erfindungsgemäß bevorzugt, daß das/die Mittel oder der bzw. die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eine relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit von weniger als 30% bei 35°C aufweist/aufweisen.

[0237] Die relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit der Mittel bzw. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper kann dabei nach gängigen Methoden bestimmt werden, wobei im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen folgende Vorgehensweise gewählt wurde: Ein wasserundurchlässiges 1-Liter-Gefäß mit einem Deckel, welcher eine verschließbare Öffnung für das Einbringen von Proben aufweist, wurde mit insgesamt 300 g Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern befüllt und 24 h bei konstant 23°C gehalten, um eine gleichmäßige Temperatur von Gefäß und Substanz zu gewährleisten.

[0238] Der Wasserdampfdruck im Raum über den Formkörpern kann dann mit einem Hygrometer (Hygrotest 6100, Testoterm Ltd., England) bestimmt werden. Der Wasserdampfdruck wird nun alle 10 Minuten gemessen, bis zwei aufeinanderfolgende Werte keine Abweichung zeigen (Gleichgewichtsfeuchtigkeit). Das o. g. Hygrometer erlaubt eine direkte Anzeige der aufgenommenen Werte in % relativer Feuchtigkeit.

[0239] Ebenfalls bevorzugt sind Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Kombination, bei denen das Verpackungssystem wiederverschließbar ausgeführt ist. Auch Kombinationen, bei denen das Verpackungssystem eine Microperforation aufweist, lassen sich erfindungsgemäß mit Vorzug realisieren.

[0240] Wie weiter oben erwähnt, lassen sich Reinigungsmittelkomponenten, Reinigungsmittelzusammensetzungen oder Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen nach den erfindungsgemäßen Verfahren herstellen. Dementsprechend ist ein Reinigungsverfahren zum Reinigen von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, dadurch gekennzeichnet, daß man ein oder mehrere erfindungsgemäße(s) teilchenförmige(s) Reinigungsmittel und/oder einen oder mehrere erfindungsgemäße(n) Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper die Dosierkammer der Spülmaschine einlegt und ein Spülprogramm ablaufen läßt, in dessen Verlauf sich die Dosierkammer öffnet und das bzw. die Reinigungsmittel und/oder der bzw. die Formkörper aufgelöst werden, ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

[0241] Auch beim erfindungsgemäßen Reinigungsverfahren kann man auf die Dosierkammer verzichten und die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelkomponenten bzw. Reinigungsmittelzusammensetzungen oder den bzw. die erfindungsgemäßen Formkörper beispielsweise in den Besteckkorb einlegen. Selbstverständlich ist aber auch hier der Einsatz einer Dosierhilfe, beispielsweise eines Körbchens, das im Spülraum angebracht wird, problemlos möglich. Dementsprechend ist ein Reinigungsverfahren zum Reinigen von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, dadurch gekennzeichnet, daß man ein oder mehrere erfindungsgemäße(s) teilchenförmige(s) Reinigungsmittel und/oder einen oder mehrere erfindungsgemäße(n) Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper mit oder ohne Dosierhilfe in den Spülraum der Spülmaschine einlegt und ein Spülprogramm ablaufen läßt, in dessen Verlauf das bzw. die Reinigungsmittel und/oder der bzw. die Formkörper aufgelöst werden, ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

#### Beispiele

[0242] Nicht angeschnitztes Geschirr wurde mit einem handelsüblichen Maschinengeschirrspülmittel (Dosierung: 20 g) unter Hart- und Weichwasserbedingungen mit einem Klarspüler gespült. Im Reinigungsgang wurde ein flüssiger Mischschmutz der Reinigerflotte zugegeben.

[0243] Im Vergleichsbeispiel V wurde ein handelsüblicher Klarspüler aus dem Vorratstank der Maschine dosiert. Im erfindungsgemäßen Beispiel E wurde der handelsübliche Klarspüler des Vergleichsbeispiels vor der Anwendung durch

# DE 100 32 612 A 1

Zusatz von 8 Gew.-% (bezogen auf Klarspüler) eines Copolymeren aus 60 Gew.-% Acrylsäure und 40 Gew.-% 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure (Molmasse: 11.000 g mol<sup>-1</sup>) aufgewertet. Die Dosiermenge des Klarspülers betrug in beiden Fällen 3 ml pro Klarspülgang. Als Spülmaschine wurde eine Miele G 575 mit einem 55°C Programm gewählt. Die Wasserhärte betrug 2-3°dH bzw. 16°dH.

- 5 [0244] Das auf diese Weise gespülte Geschirr wurde unter den vorstehend beschriebenen Bedingungen 3 mal gespült. Das Gesamterscheinungsbild des Spülgutes wurde anhand der unten aufgeführten Bewertungsskala beurteilt.  
[0245] Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle angegeben

	V (2-3°dH)	E (2-3°dH)	V (16°dH)	E (16°dH)
10 Trinkglas	4,7	5,3	3,5	5,1
Edelmessermesser	5,1	5,6	3,9	4,9
15 Kunststoff	4,6	4,9	3,3	3,8

[0246] Die Tabelle zeigt, daß unter erschwerten Bedingungen (Hartwasser) mit dem erfindungsgemäßen Klarspüler eine deutlich besseres Erscheinungsbild gewonnen wird, als es für das Geschirr des Vergleichsbeispiels möglich ist.

## Bewertungsskala

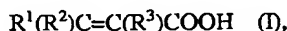
Note	Bewertungsmerkmal
25 8	frei von Belägen, Streifen und Flecken
30 7	sehr schwacher Belag oder ein schwacher Streifen und/oder kleinste Flecken
35 6	schwacher Belag und/oder einzelne schwache Streifen und/oder kleine Flecken
40 5	schwach bis mittelstarker Belag und/oder vermehrt schwache Streifen und/oder wenige Flecken mittlerer Größe
45 4	mittelstarker Belag und/oder wenige mittelstarke Streifen und/oder Flecken mittlerer Größe
50 3	mittelstarker, wolkiger Belag und/oder mittelstarke Streifen und/oder wenige große Flecken
55 2	mittelstarker, deutlich wolkiger Belag und/oder vereinzelte starke Streifen und/oder mehrere große Flecken
60 1	starker, flächiger Belag und/oder starke Streifen und/oder zahlreiche große Flecken
65 0	sehr starker, flächiger Belag und/oder sehr starke Streifen und/oder sehr zahlreiche große Flecken

## Patentansprüche

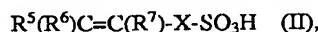
1. Verwendung von Copolymeren aus
  - i) ungesättigten Carbonsäuren
  - ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren
  - iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren
 in maschinellen Geschirrspülmitteln.
2. Verwendung von Copolymeren aus

- i) ungesättigten Carbonsäuren  
 ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren  
 iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren  
 im Klarspülgang beim maschinellen Geschirrspülen.  
 3. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Copolymere aus

i) ungesättigten Carbonsäuren der Formel I.

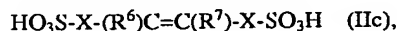
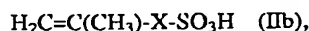


in der  $R^1$  bis  $R^3$  unabhängig voneinander für -H -CH<sub>3</sub>, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH<sub>2</sub>, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR<sup>4</sup> steht, wobei R<sup>4</sup> ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist,  
 ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren der Formel II



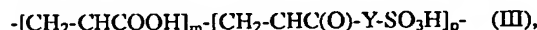
in der  $R^5$  bis  $R^7$  unabhängig voneinander für -H -CH<sub>3</sub>, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH<sub>2</sub>, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR<sup>4</sup> steht, wobei R<sup>4</sup> ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- und -C(O)-NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-  
 iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren  
 verwendet werden.

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Copolymere aus  
 i) einer oder mehrerer ungesättigter Carbonsäuren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure  
 ii) einem oder mehreren Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren der Formeln Iia, Iib und/oder Iic:



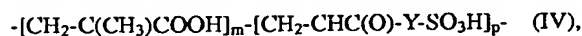
in der  $R^6$  und  $R^7$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -H, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- und -C(O)-NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-  
 iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren  
 verwendet werden.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Copolymere verwendet werden, die Struktureinheiten der Formel III



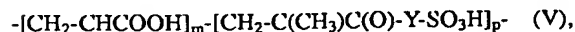
enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- mit n = 0 bis 4, für -O-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-, für -NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- oder -NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)- steht, bevorzugt sind.

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Copolymere verwendet werden, die Struktureinheiten der Formel IV



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- mit n = 0 bis 4, für -O-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-, für -NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- oder -NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)- steht, bevorzugt sind.

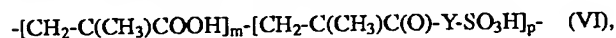
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Copolymere verwendet werden, die Struktureinheiten der Formel V



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe

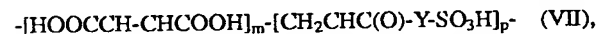
steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- mit n = 0 bis 4, für -O-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-, für -NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- oder -NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)- steht, bevorzugt sind.

8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Copolymere verwendet werden, die Struktureinheiten der Formel VI



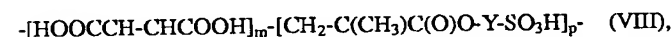
enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- mit n = 0 bis 4, für -O-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-, für -NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- oder -NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)- steht, bevorzugt sind.

9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Copolymere verwendet werden, die Struktureinheiten der Formel VII



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- mit n = 0 bis 4, für -O-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-, für -NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- oder -NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)- steht, bevorzugt sind.

10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Copolymere verwendet werden, die Struktureinheiten der Formel VIII



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- mit n = 0 bis 4, für -O-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-, für -NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- oder -NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)- steht, bevorzugt sind.

11. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Sulfonsäuregruppen im Copolymer teil- oder vollneutralisiert vorliegen.

12. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymere Molmassen von 2000 bis 200.000 g mol<sup>-1</sup>, vorzugsweise von 4000 bis 25.000 g mol<sup>-1</sup> und insbesondere von 5000 bis 15.000 g mol<sup>-1</sup> aufweisen.

13. Klarspülmittel für das maschinelle Geschirrspülen, enthaltend Copolymere aus

- i) ungesättigten Carbonsäuren
- ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren
- iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren.

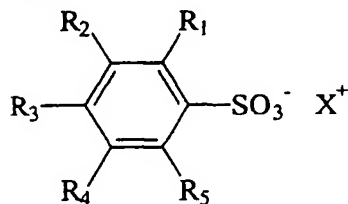
14. Klarspülmittel nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß es ein oder mehrere Copolymer(e) enthält, das/ die Struktureinheiten der Formeln III und/oder IV, und/oder V, und/oder VI und/oder VII und/oder VIII enthalten.

15. Klarspülmittel nach einem der Ansprüche 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß es das bzw. die Copolymer(e) in Mengen von 0,001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 0,15 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Klarspülmittel, enthält.

16. Klarspülmittel nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß es Tensid(e), vorzugsweise nichtionische(s) Tensid(e) und insbesondere nichtionische(s) Tensid(e) aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole, in Mengen von 0,1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1 bis 40 Gew.-%, und insbesondere von 2 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Klarspülmittel, enthält.

17. Klarspülmittel nach einem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß es nichtwäßrige(s) Lösungsmittel, vorzugsweise Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, Glykol, Propandiol, Butandiol, Glycerin, Diglykol, Propyldiglykol, Butyldiglykol, Hexylenglykol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykol-methylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethylether, -ethyl- oder -propyl-ether, Dipropylenglykolmethylether, oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel, enthält.

18. Klarspülmittel nach einem der Ansprüche 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß es Lösungsvermittler, vorzugsweise aromatische Sulfonate der Formel



enthält, in der jeder der Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> unabhängig voneinander ausgewählt ist aus H oder einem C<sub>1-5</sub>-Al-

kyl- oder -Alkenylrest und X für ein Kation steht.

19. Klarspülmittel nach einem der Ansprüche 13 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß es Acidifizierungsmittel, vorzugsweise organische Säuren unter besonderer Bevorzugung von Adipinsäure, Amidosulfonsäure, Bernstein-säure, Citronensäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Malonsäure, Oxalsäure und Weinsäure sowie Mischungen dieser Säuren, enthält.

5

20. Klarspülmittel nach einem der Ansprüche 13 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Soil-release-Polymere, der Farbstoffe und der Duftstoffe enthält.

21. Teilchenförmiger Klarspüler für das maschinelle Geschirrspülen, dadurch gekennzeichnet, daß er

a) 0 bis 65 Gew.-% eines oder mehrerer Trägermaterialien,

b) 30 bis 70 Gew.-% Hüllsubstanz(en) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 50°C,

10

c) 0 bis 65 Gew.-% Fettstoff(e),

d) 0 bis 50 Gew.-% weiterer Wirk- und/oder Hilfsstoffe sowie

e) 0,1 bis 70 Gew.-% an Copolymeren aus

i) ungesättigten Carbonsäuren

ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren

15

iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomerenenthält.

22. Teilchenförmiger Klarspüler nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß er ein oder mehrere Copoly-mer(e) in Mengen von 0,5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2,5 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf den teilchenförmigen Klarspüler, enthält, das/die Struktureinheiten der Formeln III und/oder IV, und/oder V, und/oder VI und/oder VII und/oder VIII enthal-ten.

20

23. Teilchenförmiger Klarspüler nach einem der Ansprüche 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, daß er als Inhalts-stoff b) einen oder mehrere Stoffe mit einem Schmelzbereich zwischen 50 und 100°C, vorzugsweise zwischen 52,5 und 80°C und insbesondere zwischen 55 und 75°C, enthält, wobei Paraffinwax mit einem Schmelzbereich von 50°C bis 65°C und/oder Stoffe aus der Gruppe der Polyethylenglycole (PEG) und/oder Polypropylenglycole (PPG) bevorzugte Hüllsubstanzen sind.

25

24. Teilchenförmiger Klarspüler nach einem der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß er als Inhalts-stoff d) zusätzlich Tensid(e), vorzugsweise nichtionische(s) Tensid(e), besonders bevorzugt solche aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole, in Mengen von 5 bis 47,5 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 45 Gew.-%, besonders be- vorzugt von 15 bis 42,5 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf den teilchenförmigen Klarspüler, enthält.

30

25. Reinigungsmittelformkörper für das maschinelle Geschirrspülen, enthaltend Gerüststoffe sowie optional wei- tere Inhaltsstoffe von Reinigungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Copolymer(e) in Mengen von 0,5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2, 5 bis 40 Gew.-% und ins- besondere von 5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht, enthält, das/die Struktureinheiten der Formeln III und/oder IV, und/oder V, und/oder VI und/oder VII und/oder VIII enthalten.

35

26. Reinigungsmittelformkörper nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß er Copolymere in löseverzöger- ter Form enthält.

27. Mehrphasiger Reinigungsmittelformkörper für das maschinelle Geschirrspülen, enthaltend Gerüststoffe sowie optional weitere Reinigungsmittel-Inhaltsstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Phase aus

40

a) 0 bis 65 Gew.-% eines oder mehrerer Trägermaterialien,

b) 30 bis 70 Gew.-% Hüllsubstanz(en) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 50°C,

c) 0 bis 65 Gew.-% Fettstoff(e),

d) 0 bis 50 Gew.-% weiterer Wirk- und/oder Hilfsstoffe sowie

e) 0,1 bis 70 Gew.-% an Copolymeren aus

45

i) ungesättigten Carbonsäuren

ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren

iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren

besteht.

28. Mehrphasiger Reinigungsmittelformkörper nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß die Phasen die Form von Schichten aufweisen und der Formkörper 2-, 3- oder 4-phasig ist.

50

29. Mehrphasiger Reinigungsmittelformkörper nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß er aus einem Ba- sisformkörper, welcher eine Kavität aufweist, und einem mindestens teilweise in der Kavität enthaltenen Teil be- steht.

30. Mehrphasiger Reinigungsmittelformkörper nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß der in der Kavität enthaltene Teil aus

55

a) 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 7,5 und insbesondere 0 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer Trägerma- terialien,

b) 30 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 35 bis 65 Gew.-% und insbesondere 40 bis 60 Gew.-% Hüllsubstanz(en) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 50°C,

60

c) 0 bis 65 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% und insbesondere 20 bis 50 Gew.-% Fettstoff(e),

d) 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 45 Gew.-% und insbesondere 10 bis 40 Gew.-% weiterer Wirk- und/ oder Hilfsstoffe sowie

e) 0,1 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-% und insbesondere 5 bis 40 Gew.-% Copolymer(e) aus

65

i) ungesättigten Carbonsäuren

ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren

iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren

besteht.



- Leerseite -

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**